Monographien
aus dem Gebiete der Fett-Chemie
Herausgegeben von Prof. Dr. K. H. Bauer, Leipzig

Band XIII

Die Fabrikation der Fettsäuren

Mit einem theoretischen Teil:

Chemie und physikalische Chemie der Fettsäuren und ihrer Darstellung

Von

Dr. Egon Böhm

beratendem Chemiker und beeidigtem Sachverständigen
für die Oel- und Fettindustrie

Hamburg

Mit 114 Abbildungen, 2 Tafeln, 44 Tabellen

Stuttgart

Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.
1932

Die Fabrikation der Fettsäuren

Mit einem theoretischen Teil:

Chemie und physikalische Chemie der Fettsäuren und ihrer Darstellung

Von

Dr. Egon Böhm

beratendem Chemiker und beeidigtem Sachverständigen
für die Oel- und Fettindustrie

Hamburg

Mit 114 Abbildungen, 2 Tafeln, 44 Tabellen

Stuttgart

Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.

1952

1615

Druck der Vereinsdruckerei G. m. b. H., Potsdam

INHALTSVERZEICHNIS

VERZEICHNIS DER TABELLEN

VERZEICHNIS DER GRAPHISCHEN DARSTELLUNGEN VON EIGENSCHAFTEN UND VERHALTEN VON FETTSÄUREN

VORWORT.

Dieses Buch ist in dem Bestreben entstanden, vor allem dem jungen, in die Praxis tretenden Chemiker einen hinreichenden Ueberblick über das ganze Gebiet der Fettsäurefabrikation zu geben, aber auch dem Kaufmanne, der als Besitzer oder kaufmännischer Leiter eines einschlägigen Unternehmens tätig ist. Diesem Gedanken folgend ist, abweichend von der Anordnung in sonstigen, ähnlichen Monographien, zuerst nach kurzem historischen Ueberblick der praktische Teil behandelt, wobei besonderes Gewicht auf die Anführung solcher Tatsachen und Beobachtungen gelegt wurde, die aus langer Betriebserfahrung stammen und scheinbar unerheblich, für den Praktiker aber sehr wichtig sind, die man jedoch in anderen Büchern über das gleiche Gebiet vermißt.

Im Anschluß und in Anlehnung an diesen praktischen Teil hat Herr Dr. E. L. Lederer die Chemie und physikalische Chemie der Fettsäuren und die Theorie der Fettsäurefabrikation behandelt und damit — wohl erstmalig in Buchform — den Versuch unternommen, eine systematische physikalische Chemie dieses Gebietes zu schaffen; dabei konnten auf so manchem Teilgebiet ganz neue Gesichtspunkte erschlossen und Ueberlegungen angeregt werden, die vielleicht auf den ersten Blick als dem Praktiker etwas ferner liegend beurteilt werden könnten, deren gründliches Studium ihm aber doch zeigen wird, daß er viele Erklärungen handwerksmäßiger Maßnahmen auf theoretischem Wege erlangen kann. Zum anderen Teile findet man auch eine Reihe von bisher unveröffentlichten Versuchen und Messungen, sowie von an anderen Stellen bisher noch nicht durchgeführten zahlenmäßigen Errechnungen einzelner Konstanten.

Viel Wert wurde auf deutliche, gut ausgeführte Abbildungen gelegt in dem Bemühen, abgesehen von Abbildungen gebräuchlicher Maschinen, wie Pumpen und dgl., so wenig als möglich altbekannte Katalogbilder einzelner Maschinenfabriken zu bringen, wenn sich das auch nicht ganz vermeiden ließ. Weniger als ein Drittel wurden daher ihrer historischen Wichtigkeit halber anderen Büchern und Patentschriften entnommen. Mehr als die Hälfte der Abbildungen aber sind bisher überhaupt noch nicht veröffentlicht worden.

Wenn an einzelnen Stellen alte, wieder in Vergessenheit geratene oder sogar verunglückte und wertlose Verfahren und Konstruktionen angeführt wurden, so liegt der Grund hierfür einmal darin, einen Ueberblick über den Entwicklungsgang unserer Industrie zu bieten, der aber dem beschränkten Umfang des Buches entsprechend naturgemäß kein lückenloser sein kann, zum anderen aber

auch darin, junge Chemiker oder Phantasten vom „Erfinden" untauglicher Apparatekonstruktionen oder praktisch undurchführbarer Verfahren auf längst abgegrastem Gebiete abzuhalten.

Mit Ausnahme jener vereinzelten Patente, die ernsten historischen Wert besitzen oder als Standardpatente unserer Industrie gelten können, wurde es vermieden — wie man das nicht selten in anderen Büchern antrifft — kritiklos wörtlich Patentschriften abzudrucken, um so mehr, als bei erloschenen Patenten der Patentanspruch hinfällig, seine Anführung zwecklos und uninteressant ist. Es mag da eine Inhaltsangabe genügen.

Bei Literaturangaben über lange zurückliegende Veröffentlichungen, vor allem technologischen Inhalts und besonders solchen von nur mehr historischem Wert, wurde von einer Quellenangabe abgesehen, weil erfahrungsgemäß solche oft schwer zugängliche Quellen vom Leser kaum im Original nachgelesen werden. Findet man doch außerdem nicht selten selbst in großen und bekannten Werken, daß sich falsche Literaturangaben älteren Datums, die auf irgend einen Druckfehler zurückzuführen sind, von einem Buch ins andere fortpflanzen.

Es kann natürlich nicht erwartet werden, daß man die Arbeitserfahrung fünfundzwanzigjähriger Tätigkeit in einem Buche urbi et orbi verkündet und in Form von Rezepten oder kochbuchartigen Arbeitsanleitungen bringt, um aus dem jungen Chemiker, der zufälligerweise in die Fettsäure-Industrie verschlagen wird, oder aus dem Außenseiter, der das Arbeitsgebiet wechselt, durch bloßes Lesen einen gewiegten Fachmann zu machen. Dadurch entstanden vielleicht an manchen Stellen des Buches scheinbare Lücken, die nur durch eigene praktische Erfahrung ausgefüllt werden können. Es mag daher der jahrzehntelang in unserer Industrie Beschäftigte vielleicht im praktischen Teil dieses Buches nicht viel ihm Unbekanntes finden, doch soll bedacht werden, daß, wie eingangs erwähnt, Zweck des Buches ist, dem Fernerstehenden Kenntnisse über die Fettsäuren und ihre Industrie zu vermitteln und nicht dem alten erfahrenen Fachmanne neue Weisheiten und Offenbarungen aufzwingen zu wollen.

Auf maschinellem und apparativem Gebiete und ebenso bei den Werkstoffen wurde auf gründliche Behandlung Gewicht gelegt, denn gerade hierüber findet man in anderen großen und kleinen Lehr- und Handbüchern unserer Industrie meist nur recht wenig; es wurden hierbei häufig auch Wiederholungen nicht vermieden, um Wichtiges, aber von anderen Autoren oft Vernachlässigtes hervorzuheben, zumal auf diesem Gebiete sogar mancher Praktiker, besonders wenn seine ganze Laufbahn sich nur etwa in einem Fabrikunternehmen abwickelte, und er dadurch eventuell eine gewisse Einseitigkeit erhielt, naturgemäß bei der Gebundenheit an den Umfang und die Erfahrungen seines Betriebes nicht ganz bewandert sein kann. Es sind deshalb auch Maschinen und Apparate kurz beschrieben, welche *auch*, aber nicht *nur* in der Fettsäure-Industrie Verwendung finden.

Was die Gliederung des Inhalts anlangt, sei darauf hingewiesen, daß wohl zum ersten Male eine scharfe logische Trennung des Stoffes vorgenommen wurde.

Man stellt Fettsäuren als Selbstzweck her durch Spaltung von Neutralfett und durch Zerlegung von Wachsen,

man gewinnt sie als Nebenprodukte bei der Raffination von Neutralfett,

sie fallen als Abfallprodukte anderer Industrien, und

man erzeugt sie, allerdings vorläufig noch nicht praktisch, auf synthetischem Wege.

Die Verarbeitung der Fettsäuren in verschiedenen Industrien konnte und sollte als über den Rahmen des Buches, das ihrer Fabrikation gewidmet ist, hinausgehend nur ganz orientierend und oberflächlich behandelt werden; die Analyse wurde im Hinblick auf die zahlreichen, zum Teil ganz ausgezeichneten analytischen Lehrbücher unseres Gebietes fortgelassen, soweit sie nicht der eigentlichen Betriebskontrolle dient, aber auch hier wurden nur die „Einheitsmethoden" kritiklos aufgenommen, und nur um dem Vorwurf zu entgehen, daß in einem Buche über die Fabrikation der Fettsäuren die Anleitung zur analytischen Betriebskontrolle fehle.

Ein besonderer, kurzer Abschnitt wurde dem Handelswert der Fettsäuren und den Handelsgebräuchen gewidmet, gerade mit Rücksicht darauf, daß nicht nur der Kaufmann, sondern auch der Chemiker wissen muß, welche Ware in den Handel kommt und welche Anforderungen der Händler an sie stellt.

Herrn Dr. Lederer bin ich nicht nur für die Abfassung des theoretischen Teils, sondern auch für seine Mitarbeit bei der Zusammenstellung des ganzen Buches und beim Lesen der Korrektur zu Dank verpflichtet, ebenso einer Reihe von Maschinenfabriken für die Unterstützung durch Lieferung mancher neuen Zeichnung und Abbildung.

Dem Verlage und dem Herausgeber dieser Sammlung, Herrn Prof. Dr. Bauer, sei auch an dieser Stelle für das Entgegenkommen und die Ausstattung des Buches bestens gedankt.

Hamburg, im Januar 1931. E. Böhm.

Geschichtliches.

Die ersten Anfänge fabriksmäßiger Herstellung von Fettsäuren durch Spaltung der Neutralfette reichen bereits ins erste Viertel des vergangenen Jahrhunderts zurück; man hatte als einzigen Verwendungszweck der Fettsäuren den der Kerzenherstellung, also die Gewinnung von Stearin, im Auge.

Schon Chevreul hatte im Anschluß an seine klassischen Untersuchungen über die Konstitution der Fette und Oele versucht, seine Entdeckungen industriell zu verwerten. Gemeinsam mit Gay-Lussac nahm er in Frankreich und England Patente zur Ausscheidung von festen Stoffen aus Seifen, um sie zu Beleuchtungszwecken zu verwenden, während die flüssigen, abgeschiedenen Anteile zur Seifenherstellung dienen sollten. Die Fabrikation sollte in der Weise stattfinden, daß Seifen mit Salzsäure zersetzt wurden. Indes ließ sich das Verfahren in der Praxis nicht durchführen, da erfahrungsgemäß die Fettsäuren von den bei der Zersetzung der Seifen entstehenden Chloriden nicht vollständig befreit werden konnten und auch die bisher verwendeten Dochte sich bald verstopften und nicht brennen wollten.

Wenn auch dieser letztere Uebelstand von Gay-Lussac und Chevreul durch Verbesserung des Dochtmaterials und von Cambacères durch Einführung der geflochtenen Dochte behoben wurde, konnte sich die neue Industrie wirtschaftlich nicht durchsetzen und erst de Milly und Motard gelang es, sie durch Einführung der Kalkverseifung lebensfähig zu machen. Die Kalkverseifung nahmen sie gemäß ihrem Patent im geschlossenen Gefäß unter Druck und unter ständigem Rühren bei Temperaturen bis zu 136° C vor und zersetzten die entstandenen Kalkseifen durch Schwefelsäure. Die Kalkmenge, welche zur Verseifung verwendet werden mußte, war um etwas größer als der theoretisch berechneten Menge entspricht, überstieg also 10%. Später wurde die Verseifung — unter anderen auch von de Milly — im offenen Bottich mit etwa 14—15% Kalk vorgenommen.

Die Vollverseifung mit Kalk zum Zwecke der Fettsäureherstellung besitzt heute nur mehr historisches Interesse, während sie in der Seifenindustrie unter dem Namen des Krebitzverfahrens noch gebräuchlich ist.

Um 1840 wurde die Kalkverseifung abgelöst durch die Spaltung der Fette mittels Mineralsäuren, insbesondere mittels Schwefelsäure. Laboratoriumsmäßig war diese Spaltung bereits Chevreul, Achard und Lefèbvre bekannt, ihr Chemismus von Frémy studiert worden; die ersten praktischen Versuche auf Grundlage eng-

lischer Patente waren aber zum Scheitern verurteilt wegen der Schwierigkeiten, welche sich der Uebertragung des Laboratoriumsversuches in die Technik entgegenstellten, so lange nicht mit der Spaltung die Reinigung und Veredelung durch Dampfdestillation verknüpft wurde. Das erste diesbezügliche Patent von Jones und Wilson arbeitete zwar noch unrationell, die Verluste waren infolge der zerstörenden Wirkung der heißen konzentrierten Schwefelsäure, die in Mengen bis zu 40% zugesetzt wurde, sehr groß, zumal das Glyzerin wurde fast völlig zerstört, doch gelang es nach und nach die Schwefelsäuremengen unter gleichzeitiger Erhöhung der Reaktionstemperatur herabzusetzen. Die weiteren Verbesserungen gingen dann dahin, nicht nur die Arbeiter — es wurde von Hand gerührt — durch entsprechende Absaugeanlagen gegen die durch Zersetzung der Schwefelsäure entstehenden Schwefeldioxydgase zu schützen, sondern vor allem, wie schon erwähnt, die auf chemischem Wege nicht mögliche Reinigung der Fettsäuren durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf vorzunehmen.

Von den modernen Apparaten und Verfahrensarten, die sich aus den anfänglichen Versuchen von de Milly, Droux und anderen entwickelten, wird im technischen Teil ausführlich die Rede sein.

Nicht viel später als die saure Spaltung wurde die Autoklavenspaltung erstmalig beschrieben. Schon Tilghmann hatte gefunden, daß hocherhitzte Fette durch Wasser ohne Chemikalien in wenigen Minuten in Fettsäuren und Glyzerin zerlegt werden können. Das Verfahren konnte sich damals in der Praxis allerdings nicht halten, weil die freien Fettsäuren bei den angewendeten Temperaturen von 300° C und darüber wegen der zur Zeit üblichen direkten Beheizung teilweise verkohlt wurden und daher eine unschöne graue Farbe besaßen. Auch die eiserne Apparatur mußte in kurzer Zeit durch die Einwirkung der bei diesen Temperaturen in Gegenwart von Wasser[1]) recht aggressiven Fettsäuren zerstört werden. Deshalb versuchte bereits Melsens unter Herabsetzung der Temperatur und unter Zusatz geringer Säuremengen im geschlossenen, mit Blei ausgekleideten Gefäß bei erhöhtem Druck zu arbeiten. Die Mängel solcher Gefäße bestehen in dem für diesen Zweck nicht günstigen Verhalten des Bleis, sich leicht von der Unterlage abzulösen, unter dem Einfluß des eigenen großen Gewichts in der Nähe seines Schmelzpunktes sich wellig zu werfen, zu erweichen und zu fließen und schließlich zu reißen.

Später wurde die Spaltung durch Wasser in Abwesenheit anderer chemisch wirkender Stoffe von Wright und Fouché durch direkte Befeuerung eines Apparates mit selbsttätiger Zirkulation angestrebt. Auch die Vorschläge von Droux, welcher Dampfheizung an Stelle der direkten Feuerung setzte, sowie schließlich das Patent von Wilson und Payne, nach welchem sie Fette mit überhitztem

[1]) Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß auch wasserfreie Fettsäuren bei diesen hohen Temperaturen infolge starker Dissoziation (vgl. S. 314) gegen unedle und unveredelte Metalle recht aggressiv sind.

Wasserdampf zersetzen wollten, wobei gleichzeitig Fettsäure und Glyzerin überdestillierten, erwiesen sich als technisch nicht durchführbar.

Die beschriebenen Verfahren litten auch an der Gefährlichkeit des Arbeitens mit offenem Feuer, sowie an Mängeln der Apparatur und des Fabrikates wegen hie und da sich ergebender mangelhafter Zirkulation.

Der Versuch, die Spaltung des Fettes und die Destillation der entstehenden Fettsäure und des Glyzerins in einen Arbeitsgang zu vereinigen, mußte fehlschlagen, wie auch eine Reihe späterer Bestrebungen in gleicher Richtung zeigten. Die Spaltung der Fette durch Wasser in Fettsäure und Glyzerin ist eine umkehrbare Reaktion und verläuft daher niemals quantitativ; insbesondere ist das Gleichgewicht bei geringen Wassermengen stark nach der Seite des ungespaltenen Fettes verschoben, so daß bei den erwähnten Verfahren eine verhältnismäßig große Menge Neutralfett verbleibt und daher bei der Erhitzung auf Destillationstemperaturen Zersetzungen des Fettes, aber auch des Glyzerins, unvermeidlich sind.

Auch die Notwendigkeit des geringen Temperaturintervalls (von 310 bis 315° C), innerhalb dessen die Reaktion sich abspielen muß, um einesteils noch in annehmbarer Zeit zu verlaufen, anderenteils unerwünschte Zersetzungen (Akroleinbildung) hintanzuhalten, mußte das Verfahren seinerzeit unmöglich machen. Weitere Versuche, z. B. von Korschelt, Hughes, Herrnhut und anderen, welche die besprochenen Mängel dadurch vermeiden wollten, daß sie Wasserdampf und Fett in feinst verteiltem Zustande, sei es dampfförmig, in Nebelform oder in innigster Emulsion, zusammenbrachten und damit die Reaktionsoberfläche vergrößerten, konnten praktische Bedeutung nicht erlangen, da bei ihrer Durchführung der Spaltungsgrad aus dem erwähnten chemischen Grunde nicht auf die technisch erwünschte Höhe gebracht werden konnte.

Viele der modernen Verfahren greifen jedoch auf die besprochenen älteren Methoden zurück; die Schwierigkeiten, die sich diesen in apparativer Hinsicht entgegenstellten, können heute durch die Anwendung der modernen technischen Mittel ohne weiteres überwunden werden.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß durch die indirekten Erhitzungsmethoden, Beheizung der Apparate mit zirkulierendem hochüberhitztem Wasser oder mit zirkulierendem erhitztem Oel, — das amerikanische Merillsystem, — außer der oben erwähnten Vermeidung des Verkohlens das Einhalten bestimmter Temperaturen auf wenige Grade eines beliebigen Temperaturintervalls möglich ist. Auch trug die Verwendung widerstandsfähigeren Materials beim Apparatebau viel zur Verbesserung der Qualität der Fabrikate bei. Noch ganz ungeahnte Perspektiven eröffnet der Fettsäure-Industrie, für die der allen Anforderungen genügende Werkstoff noch immer nicht gefunden zu sein scheint, der Kruppsche V2A-Stahl.

Viel später als die bisher besprochenen Verfahren, nämlich erst gegen Ende des vergangenen Jahrhunderts, wurde ein Fettspaltungs-

verfahren bekannt, welches auf der Wirkung gewisser aromatischer Sulfosäuren beruht, die in geringer Menge bereits, offenbar durch Erzielung einer innigen Emulsion des Fettes mit dem Wasser bei Temperaturen nahe dem Siedepunkt des Wassers die Spaltung bewirken. Es trägt nach seinem Erfinder den Namen des Twitchell-Verfahrens oder der Reaktivspaltung wegen der Anwendung des genannten Kontaktreagenses. Dem Verfahren wurde bei seinem Bekanntwerden als Vorteil nachgerühmt, daß die Fettsäuren von einer derartigen Reinheit anfallen, daß bei ihrer weiteren Verarbeitung unter der Voraussetzung eines guten Ausgangsmaterials eine Destillation nicht notwendig sei. Die anfänglichen Mißerfolge, welche hauptsächlich darin bestanden, daß neben ungenügender Spalthöhe die Fettsäuren recht dunkel erhalten wurden, waren bald überwunden und infolge der einfachen, vergleichsweise nur geringe Mittel erfordernden Apparatur war diese Spaltungsmethode bald auch in Deutschland in weitem Umfange verbreitet.

Schließlich war, nachdem schon eine Reihe von Biologen auf die Rolle der fettspaltenden Wirkung von Fermenten (Enzymen) beim tierischen Lebensprozeß hingewiesen hatten, von Green und Siegmund unabhängig voneinander die Beobachtung gemacht worden, daß beim Verreiben von ölhaltigen Samen mit Wasser eine saure Reaktion durch Spaltung der im Samen enthaltenen Fette eintrat. Allerdings lag nach diesen Beobachtungen ein Gleichgewichtszustand vor, der stark nach der Richtung des Neutralfettes verschoben war, so daß beide Beobachter zu dem Fehlschluß kamen, daß die entstandenen Fettsäuren auf die weitere Spaltungstätigkeit der Enzyme hemmend wirken. Connstein, Hoyer und Wartenberg verdanken wir jedoch durch ihre grundlegenden Untersuchungen zum Beginne dieses Jahrhunderts die Erkenntnis, daß im Gegenteile die Spaltung anfänglich zwar langsam vor sich geht, daß aber gerade nach Bildung einer gewissen Säuremenge die Reaktionsgeschwindigkeit sprunghaft außerordentlich ansteigt und daß dieser Sprung absichtlich in kürzerer Zeit durch vorherigen Zusatz von Säuren herbeigeführt werden kann.

Auf die Gesetze des als fermentative oder enzymatische Spaltung bezeichneten Vorgangs wird im theoretischen Teil, auf die technische Anwendung im praktischen Teil dieses Buches näher eingegangen werden.

Praktischer Teil.

I. Fabrikation der Fettsäuren.

A. Werkstoffe, Gefäße und allgemeine Apparatur.

1. Werkstoffe.

Das schwierigste Problem der Fettsäure-Industrie ist in der Praxis die Frage nach dem Werkstoff; denn es ist bis in die allerletzte Zeit noch nicht gelungen, einen Stoff zu finden, der bei entsprechenden mechanischen und physikalischen Eigenschaften unter allen Arbeitsbedingungen den Angriffen der Fettsäuren Widerstand bietet, und der nicht unwirtschaftlich teuer ist. Die im geschichtlichen Teil erwähnten Verfahren scheiterten größtenteils an der Werkstoffrage, noch weit mehr, als dies später der Fall war. In den letzten Jahrzehnten besaß man in dem durch einen besonders hohen Gehalt an Silizium ausgezeichneten Gußeisen ein auch gegen Fettsäuren bei höheren Temperaturen recht widerstandsfähiges Material.

Blei, das abgesehen von seiner Angreifbarkeit durch Alkalien noch in chemischer Beziehung verhältnismäßig am günstigsten sich erwiese, kann wegen seiner physikalischen Schwächen nicht immer in Betracht kommen. Obwohl es gegen höhere Fettsäuren nahezu völlig inert ist und auch von Schwefelsäure jeglicher Konzentration nicht tiefergehend angegriffen wird, weshalb es sich auch zur Auskleidung von Reinigungsapparaten eignet, in denen mit Schwefelsäure gearbeitet wird, hat es den Nachteil des vergleichsweise niedrigen Schmelzpunktes von etwa 327° C und ist außerdem wegen seiner Weichheit auch nicht gut für Heizschlangen und dergleichen verwendbar. Die Möglichkeit, Härte und Schmelzpunkt des Bleis durch Legierung mit Antimon zu Hartblei zu erhöhen, was sich bei anderen Verwendungszwecken als günstig erwiesen hat, scheidet für die Fettsäure-Industrie aus; das Hartblei, welches sich hier auch nur zur Herstellung von Rohrleitungen, Heizschlangen usw. verwenden ließe, verhält sich eben wegen des Antimongehaltes weder gegen Schwefelsäure noch gegen Fettsäuren indifferent. Hingegen steht der Verwendung von Blei zu gewissen Armaturen (Hähne, Ventile) nichts entgegen.

Die ersten Apparate, in denen Fettsäuren erzeugt wurden, die Autoklaven frühester Konstruktion in der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts, waren aus Schmiedeeisen hergestellt. Sie hatten eine geringe Lebensdauer und färbten außerdem die Fettsäuren in unrettbarer Weise braun. Schmiedeeisen kommt daher

heute in der Fettsäure-Industrie, soweit es sich um direkte Berührung mit Fettsäuren handelt, fast gar nicht mehr in Frage, wohl aber hat es Bedeutung als Panzerung für Gefäße aus Kupfer oder Aluminium oder als Baustoff für Gefäße, die mit anderen Materialien ausgekleidet werden, sowie als Mantel der homogen verbleiten Gefäße.

Es ist jedoch zu beachten, daß Fettsäuren an sich das Schmiedeeisen nicht angreifen, wie der Umstand beweist, daß die Hydrogenierung von Oelen, auch solchen mit einem beträchtlichen Gehalt an freier Fettsäure, — was allerdings praktisch nicht mehr vorkommt — ohne weiteres in schmiedeeisernen Autoklaven vorgenommen werden kann; doch handelt es sich hierbei eben um völlig trockene Fettsäuren, die in Gegenwart eines indifferenten, ja sogar reduzierenden Gases, des Wasserstoffs, mit dem Eisen in Berührung kommen.[1]) Anders verhalten sich natürlich die Fettsäuren gegenüber dem Eisen in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit, wobei es primär zur Bildung von Eisenoxyden bzw. -hydroxyden und dann zur Bildung von Eisenseifen kommt.

Die Nachteile der Weichheit des Bleis werden zwar beim K u p f e r als Baustoff vermieden und Kupfer ist auch bei Luftabschluß gegen Fettsäuren praktisch unempfindlich, wie die verhältnismäßig lange Lebensdauer z. B. von Autoklaven aus diesem Material und der in früheren Zeiten recht häufig benützten kupfernen Destillierblasen beweist. In Gegenwart von Luft, insbesondere solcher, die Feuchtigkeit und Kohlendioxyd enthält, werden jedoch Kupfer und seine Legierungen unter Bildung von Kupferseifen ziemlich heftig angegriffen. Kupfer ist aber auch bekanntlich gegen Schwefelsäure nicht widerstandsfähig und kann daher nicht für Raffinationsgefäße und dergleichen Verwendung finden.

Kupferne Destillierblasen müssen, soweit sie direkt befeuert sind, nach drei- bis vierjährigem Gebrauch ersetzt werden, aber nur wegen der zerstörenden Wirkung der Heizgase. Bei indirekter Heizung — mit Heißwasser oder Oel — bei welchen eine Außenkorrosion durch die Heizgase wegfällt, verlängert sich die Benützungsmöglichkeit auf das Doppelte und noch mehr. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die Widerstandsfähigkeit gegenüber Fettsäuren in weitestem Maße von der Reinheit des Kupfers oder der Art der Legierung abhängig ist, sowie von der Art der Lötung oder Schweißung.

Seine hauptsächlichste Bedeutung in der Fettsäurefabrikation besitzt das Kupfer und dessen Legierungen, neben der erwähnten Verwendung für Autoklaven, als Legierungsmaterial für Armaturen.

Das G u ß e i s e n, meist mit Zusätzen, die die chemische Widerstandsfähigkeit erhöhen, kommt praktisch in der Fettsäure-Industrie, wenn von der allgemein auch sonst in den Industrien gebräuchlichen Anwendung als Werkstoff für Maschinenteile, Sockel und ähnliches abgesehen wird, als Baustoff für Destillierblasen und in zweiter Linie für Azidifizierungsapparate und Vakuumtrockner in Betracht.

---

[1]) Siehe auch Seite 316.

Es war naheliegend, Gußeisen auch zum Bau von für die Fettspaltung dienenden Autoklaven zu verwenden und man hat dies auch recht häufig versucht. Grundsätzlich steht dieser Verwendungsmöglichkeit die behördliche Vorschrift entgegen, daß gußeiserne Apparate in den meisten Ländern wie in Deutschland, für Druckgefäße nur dort verwendet werden dürfen, wo aus chemischen Gründen ein anderes Material nicht Verwendung finden kann. Obwohl diese Bedingung bei Fettspaltungsautoklaven nicht zutrifft — denn Gußeisen ist, da Kupfer zur Verfügung steht, für Autoklaven durchaus nicht erforderlich — wurden auch schon in der Vorkriegszeit gußeiserne Autoklaven angeschafft und behördlich geduldet. Es wurden sogar große Autoklaven für verhältnismäßig hohen Druck aus Gußeisen, auf die im technischen Teil noch zurückgekommen wird, gebaut, allerdings erst in der Kriegs- und Nachkriegszeit. Während des Krieges wurden die kupfernen Fettspaltungsautoklaven in Deutschland und den verbündeten Staaten in weitestem Umfange beschlagnahmt und zwangsweise durch gußeiserne ersetzt. Nach Wiederkehr normaler Verhältnisse wurde die Benützungserlaubnis für diese gußeisernen Autoklaven nach und nach eingezogen und nach einer bestimmten Lebensdauer müssen sie außer Betrieb gesetzt werden. Bei der Tendenz zur Drucksteigerung im Fettspaltungsbetriebe schalten sich aber die gußeisernen Druckgefäße im Laufe der Zeit — sobald sie eine gewisse Größe überschreiten — auch von selbst aus.

Vor ungefähr 25 Jahren wurden die ersten Versuche unternommen, das Aluminium als Bau- und Werkstoff in die Fettsäure-Industrie einzuführen. Es kommt selbstverständlich nur für die Behandlung von Fettsäuren in Abwesenheit von Mineralsäuren oder Alkalien in Betracht. Dadurch verringert und beschränkt sich die Verwendungsmöglichkeit auf Lagerbehälter, Empfangsreservoire der Fettsäuredestillationsanlagen, auf Kühler und Garnituren der genannten Anlagen, auf Brüdenleitungen und andere Rohrleitungen.

So große Begeisterung die Verwendung von Aluminium — anfangs, d. i. vor ungefähr 20—25 Jahren — in der Fettsäure-Industrie auf der einen Seite auslöste, so großes Mißtrauen zeigte man auf anderer Seite, wo es wieder nur absolute Mißerfolge gebracht haben sollte. Solche einander diametral entgegenstehende Beobachtungen und Werturteile sind aber nicht nur auf die Unzuverlässigkeit der Beobachter zurückzuführen, sondern auf die Verschiedenheiten des Materials, die besonders in den ersten Jahren der Verwendung erheblich waren, ferner auf verschiedene Nebenumstände, die nicht genügend beachtet wurden. Zu diesen gehört bei Fettsäurekühlern z. B. die Zusammensetzung des zur Verfügung stehenden Wassers. Während in der einen Fabrik z. B. die Kühler der Fettsäuredestillation viele Jahre lang einwandfrei arbeiteten, traten in den anderen bei Kühlern, die derselben Apparatebauanstalt entstammten und deren Material sich nach seiner Herkunft bis in das gleiche Aluminiumwerk zurückverfolgen ließ, bereits nach Wochen blumenkohlartige Wucherungen auf, die schnellstens zur Zerstörung der Rohrschlangen führten. Auch vagabundierende elektrische

Ströme (in sich geschlossene Lokalströme in Gegenwart von Elektrolyten) und nicht zuletzt Thermoströme, die bei der verschiedenen Temperatur der einander berührenden Metallteile entstehen und zwar nur geringe Potentialdifferenzen, aber wegen des bekanntlich sehr geringen spezifischen Widerstandes des Aluminiums recht beträchtliche Stromstärken erzeugen können, führen häufig zur baldigen Zerstörung der Aluminiumteile. Im großen und ganzen kann trotzdem gesagt werden, daß sich Aluminium in der Fettsäure-Industrie für die erwähnten Zwecke und für Rohrleitungen recht gut bewährt hat, in vielen Fällen — nach eigenen Erfahrungen des Verfassers — sogar in bezug auf den Korrosionswiderstand und auf die durch elektrische Ströme hervorgerufenen Schädigungen besser als Kupfer.

Wenig günstig für die allgemeine Verbreitung des Aluminiums in der Fettindustrie ist auch der Umstand geworden, daß häufig Unternehmer und Chemiker, die einmal an einem Apparat aus unerforschten oder unverstandenen Gründen unangenehme Erfahrungen mit Aluminium gemacht hatten, diesen Fall verallgemeinerten und dann öffentlich mit der Behauptung auftraten: Nach meinen Erfahrungen eignet sich Aluminium nicht für die Fettsäuredestillation. Daß diese sich aber nur auf einen Fall und auf zufällige Erscheinungen beschränkten, wird oft vergessen.[1])

Am gefährlichsten scheinen dem Aluminium Fettsäuredämpfe zu sein, denn besonders die Krümmer und Brüdenleitungen von Fettsäuredestillationsanlagen zeigen oft schon nach mehrtägigem Betrieb verheerende Zerstörungen, die meist auf einzelne Stellen beschränkt sind, während der übrige Teil desselben Werkstückes teils unangegriffen ist, teils nur vereinzelte scharf umgrenzte kreisrunde Vertiefungen zeigt. Oft wird in solchen Fällen der Apparatebauanstalt der Vorwurf gemacht, nicht genügend reines Aluminium verwendet zu haben; ein Vorwurf, der völlig ungerecht ist. Auch Aluminium von 99,5% Reinheit kann sich ganz so verhalten, wie beschrieben. Andererseits hat Verfasser selbst von 1909 bis 1914 — also zu einer Zeit, als die Aluminiumtechnik noch nicht so weit war wie heute — mit zwei Destillationsanlagen gearbeitet, deren Hauptteile aus Aluminium bestanden. Die Teile stammten damals von der Firma Widmann in Mannheim und wurden größtenteils während der 4—5 Jahre nicht ausgewechselt, obwohl sie nahezu ununterbrochen in angestrengtestem Betrieb standen.

Dementgegen sind wieder Raffinierkessel für Oele bekannt, die also nur mit geringer Menge Fettsäure in Berührung kamen, und in welchen die Aluminiumfesselschienen der Heizschlangen nach einigen Wochen ganz einfach verschwunden — also aufgelöst waren.

Dem Aluminium gegenüber stehen in bezug auf sein Verhalten gegen Fettsäuren auch der erfahrenste Fettchemiker, die erfahrenste Maschinenfabrik vor einem Rätsel.

[1]) Vgl. die Diskussion in der Fettgruppe während der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker, Nürnberg 1925.

Nicht vergessen werden darf allerdings die geringe Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen Mineralsäuren und Alkalien, und gerade in der Fettsäure-Industrie kommt es recht häufig vor, daß fahrlässig oder bewußt ein Aluminiumgefäß mit diesen gefährlichen Stoffen in Berührung kommt. Aus eigener Praxis ist ein Fall bekannt, daß eine mit Schwefelsäure vorbearbeitete Fettsäure nach ungenügendem Auswaschen in einen hochwertigen Aluminiumbehälter gebracht wurde, der nach einigen Stunden natürlich nur noch in Dezimalbrüchen vorhanden war. Auch der betreffende Betriebsleiter wurde in der Fabrik nicht alt.[1])

Ein recht interessanter Fall trug sich in einer Kerzenfabrik zu, in welcher Schmelzkessel aus Aluminium für das Stearin in Verwendung standen. Als sich herausstellte, daß die Kerzen schlecht brannten, wurde nach vergeblichen Erklärungsversuchen die Asche der Dochte analysiert, und es zeigten sich darin deutliche Spuren von Aluminium.

Besonders schlechte Erfahrungen wurden in der Nachkriegszeit mit Aluminiumapparaten und dgl. gemacht, deren Material aus verarbeiteten Heeresbeständen stammte. Möglicherweise war dieses Aluminium nicht mit der nötigen Sorgfalt hergestellt worden, so daß von der Reduktion des Aluminiumoxyds mittels Natrium Spuren von letzterem im Metall in Form einer Legierung zurückgeblieben sind. Daß sich dann bei der Berührung mit Fettsäuren auf dem Umweg über die Natronseife Aluminiumseifen bilden, ist nicht weiter verwunderlich, während anscheinend eine solche Seifenbildung direkt zwischen Fettsäure und Aluminium wenigstens in der Kälte nicht zustandekommt. Bei höheren Temperaturen jedoch wird man auch mit einer direkten Korrosion des Aluminiums durch Fettsäuren rechnen müssen, wodurch die oben beschriebenen Erscheinungen auch teilweise ihre Erklärung finden, wie die Angaben der Versuche auf S. 20 und das im theoretischen Teil über die Leitfähigkeit und Dissoziation der Fettsäuren bei höheren Temperaturen Gesagte (vgl. S. 312 ff.) zeigen; wenn behauptet wird,[2]) daß die Gegenwart von Wasserdampf die Angreifbarkeit der Fettsäuren gegenüber Aluminium herabsetzt, so steht dies im Widerspruch zu den an der zitierten Stelle mitgeteilten Versuchen.[3])

S i l u m i n[4]) ist eine Aluminium-Siliciumlegierung mit 13% Silicium und einem sehr kleinen Zusatz von Veredlungsmetall oder Ver-

---

[1]) Ein weiteres Beispiel, wie oft Aluminium als Werkstoff verkannt wird, gibt die historisch gewordene Aeußerung, die während einer Sitzung der Fettgruppe des Vereins Deutscher Chemiker in Nürnberg auf der Hauptversammlung fiel, „daß sich nach eigener Erfahrung des betr. Herrn Aluminium z. B. als Werkstoff für einen Seifensiedekessel nicht geeignet habe und deshalb mit Vorsicht zu genießen sei". Wenn das am grünen Holze geschieht, vor dem obersten Forum der Deutschen Fettchemiker vorkommen kann, wie soll sich da der Durchschnittsunternehmer oder -chemiker ein richtiges Bild über die Verwendungsmöglichkeit des Aluminiums machen?

[2]) Vgl. H o l d e, Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl., S. 241.

[3]) S. a. P a u l v. F a r a g h e r, Chemical und Metallurgical Engeneering, Bd. 36, S. 544.

[4]) Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M.

edlungssalz zu dem flüssigen Rohsilumin vor dem Guß. Das Silumin ist im Jahre 1921 zuerst bekannt geworden und hat sich in anderen Industrien bald einen außergewöhnlichen Ruf geschaffen. In der Fettsäure-Industrie, die oft recht rückständig ist und allen Neuerungen meist nur zögernd oder gar nicht folgt, hat das Silumin noch nicht den Platz, der ihm vielleicht gebührt. Silumin hat niedrigeres spezifisches Gewicht als das Reinaluminium und als frühere Aluminiumlegierungen, hat eine vorzügliche Gußfähigkeit, so daß auch größere Stücke mit einer Wandstärke von nur 3 mm gegossen werden können; es kann aber auch als Walzblech und in Rohren in allen praktisch erforderlichen Abmessungen hergestellt werden, so daß es in konstruktiver Hinsicht auch das Reinaluminiumblech zu ersetzen geeignet ist; es ist wie dieses autogen schweißbar. Silumin hat eine um zirka 100° niedrigere Schmelztemperatur als Reinaluminium, seine Warmfestigkeit ist geringer und die höchste Betriebstemperatur für Konstruktionsteile liegt schon bei zirka 250°. Es kann deshalb nicht an den heißen Stellen von Fettsäuredestillationsanlagen verwendet werden. Die chemische Widerstandsfähigkeit des Silumins gegen Fettsäuren und gegen die in der Fettsäure-Industrie verwendeten Chemikalien ist, wie nicht anders zu erwarten, besser wie beim Reinaluminium. Auch beim Silumin wurde, wie beim Aluminium, in der Praxis die theoretisch schwer erklärbare Erfahrung gemacht, daß es in Abwesenheit von Wasserdampf bei höheren Temperaturen stärker von Fettsäuren angegriffen wird, als bei dessen Vorhandensein (siehe auch S. 315).

Das M a g n a l i u m,[1]) eine Legierung des Aluminiums mit Magnesium — von der Menge des Magnesiumgehaltes hängt die Duktilität der Legierung ab — wird in der Stearinindustrie für Vergießpfannen und für andere transportable Gefäße (Kannen) verwendet. Für diese Zwecke hat es den bedeutenden Vorteil des dem Aluminium gegenüber um fast ein Drittel geringeren spezifischen Gewichtes. Es kann geschmiedet, gewalzt und gezogen werden. Gegen geschmolzene Fettsäure ist es sehr gut beständig. Ueber die Widerstandsfähigkeit gegen Fettsäuren bei höheren Temperaturen und gegen Fettsäuredämpfe dürfte aus der Praxis nichts bekannt sein, weil es für Großapparaturen nicht verwendet worden zu sein scheint. Es ist nicht autogen schweißbar, kann aber, wenn auch auf ziemlich komplizierte Weise, gelötet werden.

Als für die Fettsäure-Industrie, insbesondere für den Bau von Destillationsapparaten von höchstem Wert und in Wettbewerb mit dem noch zu besprechenden nicht rostenden Stahl stehend, kann das M o n e l l - M e t a l l, eine natürliche Legierung von 30% Kupfer und 70% Nickel bezeichnet werden. Es besitzt ein matt-nickelartiges Aussehen, kann ohne Schwierigkeiten autogen geschweißt aber nur schwerer als Kupfer gehämmert werden. Der Preis von Monell-Apparaten dürfte bei gleichem Gewicht ungefähr drei- bis viermal so hoch sein wie der der kupfernen, was durch die schwierigere Bear-

[1]) Roeder & Co., Hannover.

beitung bedingt ist. Berücksichtigt muß allerdings werden, daß die Festigkeitskonstanten viel höher sind als beim Kupfer, daß deshalb also Wandstärken von Apparaten entsprechend niedriger gehalten sein können. Das Monell-Metall wird von der International Nikel Cie. New-York erzeugt; in Deutschland wird es von der Monell-Metall G. m. b. H., Frankfurt a. M., vertrieben.

Irgendwelche Korrosionen des Monell-Metalls durch Fettsäuren scheinen bisher nicht beobachtet worden zu sein; über die Widerstandsfähigkeit gegen Fettsäuren gibt nach Angabe der Hersteller die folgende Tabelle ein Bild:

Tabelle 1.
Widerstandsfähigkeit des Monell-Metalls gegenüber Fettsäuren.

Fettsäure	Einwirkungsdauer in Std.	Temperatur in °C	Verlust in mg/dm²·Tag	Wandstärkenabnahme in mm/Jahr
Gemisch von Oel- u. Fettsäuren, neutralisiert, H_2O-frei	16	95	9,0	0,0381
Oelsäure, Handelsprodukt	100	170	0,043	—
	111	15	16 Gesamtverlust	0,0,127
Stearinsäure	100	170	0,056	—
Oelsäure + $1\frac{1}{2}$% H_2SO_4, nicht gelüftet	42	100	10,3	0,0406

Dem Ideal eines Werkstoffes für die Fettsäure-Industrie — abgesehen vom Preis — am nächsten kommt der von der Firma Krupp erzeugte nicht rostende Stahl, über dessen Säurebeständigkeit erstmalig auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker zu Bonn im Jahre 1914 berichtet worden ist, und von dessen Sorten für die Fettsäure-Industrie die die Bezeichnung V2A bzw. V4A tragenden in Frage kommen. Der nicht rostende Stahl V2A enthält etwa 20% Chrom, 7% Nickel und 0,2% Kohlenstoff; er ist gegen Fettsäuren bei jeder Temperatur in Abwesenheit wie in Gegenwart von Wasser und Alkalien absolut beständig. Bezüglich jener Verwendungszwecke, die die größten Materialschwierigkeiten in der Fettsäure-Industrie bereiten, die Fettsäuredestillationsanlagen und die im allgemeinen in dieser Beziehung vielleicht nicht sehr wichtig erscheinenden Vergießpfannen für Stearin, die aber in Stearinfabriken oft einen, die Rentabilität beeinflussenden Ausgabeposten bilden, wird der nichtrostende Stahl von keinem anderen Material in chemischer oder mechanischer Hinsicht erreicht. Wenn oben gesagt ist, daß der nichtrostende Kruppstahl dem Ideal eines Werkstoffes für die Fettsäure-Industrie nur nahezu entspricht, so bezieht sich

die Einschränkung auf seine Eigenschaft, von verdünnter Schwefelsäure angegriffen zu werden. Für die Reinigungsbehälter ist er daher nicht verwendbar. Ein nicht zu unterschätzender, wichtiger Vorteil des Materials ist die Druckfestigkeit, die z. B. bei Autoklaven die Konstruktion in beliebigen Dimensionen bei gegenüber Kupfer weitaus geringeren Wandstärken ermöglicht, wodurch wieder ein gewisser Preisausgleich geschaffen wird.[1])

H o l z kommt als Baustoff hauptsächlich für Gebinde und Lagerbehälter in Betracht; seine Verwendung für Apparate ist naturgemäß beschränkt, weil nur Rührwerke und Rührwerksbehälter und Spaltbottiche daraus hergestellt werden können. Für diese letzteren Zwecke eignet sich vorzüglich das Pitchpine, das Holz der amerikanischen Pechfichte. Nachteile der Verwendung von Holz sind die für Behälter bekannten Leckagen, die zur Verunreinigung der Fabriksräume führen und denen man am besten durch Untersetzen von großen Bleitellern, insbesondere z. B. bei Spaltbottichen begegnen kann.

Holz ist bekanntlich auch gegen verdünnte oder nicht zu stark konzentrierte Schwefelsäure beständig, während hochkonzentrierte Schwefelsäure einesteils auf die Zellulose abbauend wirkt, anderntei ls durch Wasserentziehung Verkohlen bewirkt; daher kann die Behandlung von Fettsäuren mit konzentrierter Schwefelsäure in Holzbottichen nicht vorgenommen werden. Holz ist jedoch gegen Chromsäure widerstandsfähig, so daß bei der Vorreinigung auch die Bleichung mit Bichromat in Holzgefäßen möglich ist. Es findet auch als Baustoff für Filterpressen Verwendung, aber da die Fettsäuren aus später zu erörternden Gründen in der Regel nicht der Adsorptionsbleiche, die einen Filtervorgang bedingt, unterworfen werden, spielen Filterpressen für Fettsäuren — abgesehen von der Oleinfiltration — nur eine geringe Rolle.

M e t a l l h o l z , ein durch Tauchen von entsprechend vorbehandeltem Holz in flüssiges Metall bei nachfolgender Druckbehandlung erzeugter Baustoff für die chemische Apparatur wurde in den letzten Jahren im Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf erforscht und erprobt. Praktische Ergebnisse aus der chemischen Industrie liegen noch nicht vor. Es handelt sich hier nicht um das äußerliche Aufbringen eines Metallüberzuges auf Holz wie bei den anderen Metallisierungsverfahren, sondern um ein vollständiges Durchdringen des Holzes mit leichtschmelzenden Metallen, z. B. Blei bei vollständig unverändert erhaltener Struktur des Holzes. Wenn der so erhaltene Werkstoff in der Praxis nicht unerhoffte Nachteile aufweisen wird, so wird er sich vielleicht in der Fettsäurefabrikation für Vorreinigungsbehälter und dgl. besser eignen als mit Blei ausgekleidete Holzbottiche.

Als Fettsäureleitungen haben sich solche aus H o l z ganz hervorragend geeignet erwiesen, doch waren Versuche, Holzrohre oder holz-

[1]) Ein geschweißter Autoklav zur Fettspaltung bei einem Betriebsdruck von 8 atü und 21 cbm Gesamtinhalt konnte bei einem Durchmesser von 1800 mm eine Wandstärke von nur 16,5 mm haben. Das Gesamtgewicht des fertigen Autoklaven betrug deshalb nur 5400 kg.

gefütterte Rohre einwandfrei herzustellen, lange Zeit als praktisch unbrauchbar gescheitert. Erst die von der Gewerkschaft Kleinholz-Weber erzeugten Weco-Holzrohre, die für drucklose Leitungen in nichtarmiertem, für Druckleitungen in armiertem Holz geliefert werden, haben allen Anforderungen genügt. Neben den anderen Vorteilen ist noch besonders die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Holzes wertvoll, so daß das lästige Einfrieren der Fettsäureleitungen wegfällt und die Schwierigkeiten der, — von den Arbeitern meist übertretenen — Vorsichtsmaßnahmen zur Verhinderung dieses Einfrierens vermieden werden. Eine Isolierung der hölzernen oder holzgefütterten Rohrleitungen ist selbst beim Fördern von hochschmelzenden Fettsäuren unnötig.

Zur Herstellung eignet sich in erster Linie polnische Kiefer oder deutsche Ulme; Pitch-pine ist natürlich ebenfalls geeignet. In Fettsäurefabriken haben derartige Rohrleitungen schon vielfach Eingang gefunden, u. a. auch in der Stearinfabrik in Gouda (Holland).

Die Herstellung derartiger Rohre ist durch die Fig. 1 und 2 angedeutet. Die Holzrohre sind aus einem vollen Stamm gefräst, die Baulänge der Rohre beträgt 1,5 bis 3 m.

In chemischer Hinsicht günstig verhält sich gegen Fettsäuren und die bei ihrer Fabrikation verwendeten Stoffe, wie Schwefelsäure, das Steinzeug. Allerdings kann es für die Verwendung bei höheren Temperaturen und unter Druck nicht in Betracht kommen. Steinzeug wird sowohl in Form von aus einem Stück hergestellten Behältern, deren Größe dann ziemlich beschränkt ist, als auch zum Auslegen von größeren aus irgendwelchen anderen Baustoffen gearbeiteten Behältern Verwendung finden. Die Widerstandsfähigkeit gegen Fettsäuren ist unbeschränkt, und auch die zum Verfugen benötigten Kittstoffe werden in den letzten Jahren mit gleich günstigen Eigenschaften erzeugt. Auch Pumpen und Pumpenteile für Fettsäuren, die in der Regel allerdings

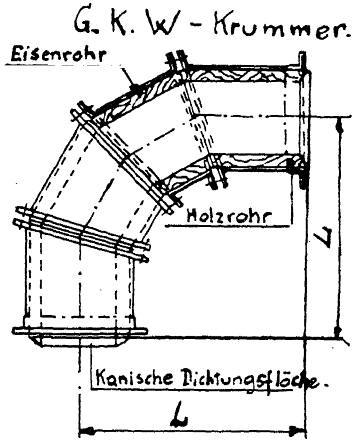


Fig. 1. Holzrohrkrümmer, System Weco.

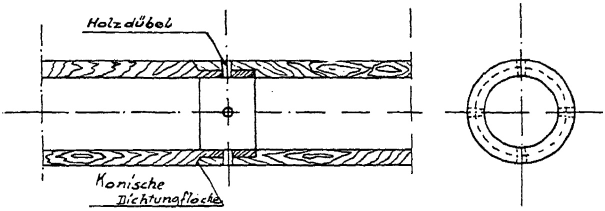


Fig. 2. Holzrohr, System Weco, Stoßstelle.

gepanzert sind, finden sich aus Steinzeug; der Beschädigung durch Stoß wird durch die Panzerung hinreichend vorgebeugt (s. Fig. 9, S. 36).

Wegen der absoluten Unempfindlichkeit gegen Fettsäuren sowohl als auch gegen Mineralsäuren und Alkalien und wegen der Unverschleißbarkeit und Unverletzbarkeit durch mechanische Einwirkung, ist auch der Schmelzbasalt[1]) hervorragend zur Auskleidung größerer gemauerter Lagerbehälter und auch als Fußbodenbelag in Fettsäurefabriken geeignet. Die Auskleidungen sind in jeder Beziehung hochwertiger, aber auch viel teurer als die mit keramischem Material. Schmelzbasalt ist geschmolzener Naturbasalt mit einer Härte von 8—9, also härter als Granit. Zum Verfugen dienen die höchstwertigen im Handel befindlichen säurefesten Kitte[2]) oder Atlas-Blei-Zement.[3]) Der Schmelzbasalt kann in Form von Auskleidungsschalen zur Auskleidung schmiedeeiserner Rohre mit größerem Durchmesser, z. B. für die Ableitung schwefelsaurer Abwässer an Stelle von Tonrohren und auch zur Auskleidung von offenen Rinnen für diese Abwässer Verwendung finden.

Glas eignet sich in Form von Kacheln unter Verwendung eines geeigneten Kittes zum Auslegen von Behältern, die in der Fettsäure-Industrie — besonders zur Lagerung von Olein — gebraucht werden. Auch die Glasur von emaillierten Gefäßen, die ja als Metallsilikat chemisch zu den Gläsern gerechnet werden kann, wäre wegen ihrer chemischen Unangreifbarkeit für diese Zwecke sehr geeignet, die Emaillierungen sind aber gegen mechanische Beschädigung empfindlich und kamen daher häufig früher wohl noch für Fettsäurevergießpfannen in Betracht, heute jedoch kaum mehr in nennenswerter Menge, da andere geeignete Materialien für diesen Zweck zur Verfügung stehen.

Seit einigen Jahren ist das aus anderen Verwendungsgebieten bekannte Kunstharz Bakelite, ein Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt in Verbindung mit einem Füllmaterial — Asbest — unter dem Namen Haveg im Großapparatebau für die chemische Industrie in Verwendung gekommen. Auch als Baustoff für die Fett- und Fettsäure-Industrie ist Haveg in vielen Fällen, leider nicht überall, hervorragend geeignet. Es ist vollkommen beständig gegen Fettsäuren und gegen Schwefelsäure (bis zu einer Konzentration von 50%), und gegen Salzsäure jeder Konzentration; es ist aber nicht widerstandsfähig gegen konzentrierte Schwefelsäure, gegen Alkalien, gegen Oxydationsmittel und gegen Temperaturen über 200°. Seine Verwendungsmöglichkeit liegt in der Fettsäure-Industrie im Bau von Lagerbehältern, von Vorreinigungs- und Zersetzbehältern und — besonders vorteilhaft — von Spaltbottichen. Auch Filterplatten zur

[1]) Hergestellt von der Linzer Schmelz-Basalt A.-G. in Linz a. Rh.

[2]) Z. B. Säurekitt „Höchst" der I. G. Farbenindustrie und der Kitt der Keramchemie G. m. b. H. in Gießen.

[3]) Hergestellt von Dr. Exo & Marks, Köln a. Rh.

Filtration hellster Fettsäuren können aus H a v e g hergestellt werden, die nicht die Nachteile hölzerner und nicht den Preis solcher aus Aluminium oder Bronce haben. Abzugschlote aus Haveg für die schwefligsauren und fettsauren Abdämpfe der Fettsäurefabrikation haben gegenüber solchen aus Tonrohren den Vorzug des geringeren Gewichtes und der größeren mechanischen Widerstandsfähigkeit und gegenüber eisernen Schloten, die geteert oder gummiert sind, außerdem auch noch den Vorzug der größeren chemischen Beständigkeit gegen die sauren Gase und Dämpfe. Zersetzungsbehälter aus Kunstharz ermöglichen das Arbeiten mit Salzsäure an Stelle von Schwefelsäure, was in vielen Fällen bekanntlich von Vorteil ist, und nur wegen der Werkstoffrage sonst vermieden werden muß; sie verbieten aber die Oxydationsbleiche. Aus Haveg können völlig fugenlose und nahtlose Behälter bis zu 3 m Durchmesser und 3 m Höhe hergestellt werden. Stutzen und Rohranschlüsse können beliebig gesetzt und unnötig gewordene Oeffnungen können fugenlos gedichtet werden. Die Behälter können umgebaut, vergrößert und verkleinert werden, stets fugenlos, und sie können nach Beschädigungen durch Betriebsunfälle oder unsachgemäße Behandlung immer wieder fugenlos repariert werden, so daß sie eigentlich praktisch unbeschränkte Lebensdauer haben. Da sie in ihrer Verwendungsart den hölzernen Behältern und Apparaten vergleichbar sind, tritt, abgesehen von allem anderen dieser Vorteil, neben der dauernden Betriebsbereitschaft auch nach längeren Betriebspausen und der unbedingten Vermeidung von Leckagen, als wichtigster hervor. Schließlich kann eine Abart des H a v e g — aus demselben Grundstoff Bakelite hergestellt — der als plastischer Kitt in Verkehr gebracht wird, zur Auskleidung von Behältern aller Art, auch zur fugenlosen Auskleidung großer gemauerter Lagerbehälter, für die höhere Temperaturen als 130° nicht in Frage kommen, verwendet werden.

F a s e r s t o f f e finden in der Fettsäurefabrikation als Material für Filter und Preßtücher Verwendung, beim Versand harter Fettsäuren auch als Packmaterial in Gestalt von Jutesäcken.

Die warmen flüssigen Fettsäuren sind gegen pflanzliche Gespinste sehr aggresiv, und Baumwollfiltertücher werden durch sie bei der Filtration, besonders bei etwas höheren Temperaturen, so stark angegriffen, daß die Tücher in kurzer Zeit völlig zerfallen. Man verwendet deshalb für Filterpressen in der Regel die weit widerstandsfähigeren K a m e l h a a r t ü c h e r oder noch besser A s b e s t, für Preßtücher Kamelhaar oder seltener Menschenhaar (Chinesenhaar). Die Einwirkung von mehr oder weniger freie Fettsäuren enthaltenden Neutralfetten ist naturgemäß vom Verhältnis der Verdünnung der Fettsäuren durch das Neutralfett abhängig, bei gleicher Gesamtmenge der Fettsäure jedoch gleich groß, wie wenn die gleiche Menge der Fettsäure unverdünnt durch Neutralfett aber sonst unter gleichen Bedingungen gewirkt hätte (vgl. hierzu auch im theoretischen Teil, Seite 315, die Bemerkungen über die Dissoziation von Fettsäuren bei höheren Temperaturen).

Einwirkung der Fettsäuren auf Metalle.

Von den Versuchen über das Angriffsvermögen der Fettsäuren auf Metalle seien zunächst die von Marazza[1]) ausgeführten wiedergegeben, bei denen gleichgewichtige Stücke verschiedener Metalle an dem Rührwerk eines Autoklaven befestigt und während des Betriebes durch einen Monat im Apparat belassen wurden; nachstehend die von Marazza gefundenen Gewichtsverluste:

Zink 100%, Schmiedeeisen 88%, Blei 6,0%, Stahl 6,0%, Zinn 4,8%, weiches Gußeisen 3,4%, Bronze 0,3%, weißes Gußeisen 0,0%, Kupfer rot 0,2%, Kupfer gelb 0,1%.

Da diese Angaben nicht ganz ohne Bedenken hingenommen werden können (man denke nur, daß gelbes, also offenbar zinkhaltiges Kupfer weniger angegriffen werden soll, als rotes), da ferner eine Reihe von Versuchsbedingungen nicht angegeben ist und weil einer der wichtigsten Werkstoffe der Fettsäure-Industrie, das Aluminium, in der Reihe fehlt, wurden zur Ergänzung unter ähnlichen Bedingungen Vergleichsversuche mit Kupfer und Aluminium durchgeführt[2]) und zwar nicht mit gleichgewichtigen, sondern, was den Vorgängen in der Praxis besser entspricht, mit Blechen von gleicher Oberfläche. Das verwendete Kupfer war laut Analyse 99,8% rein, ebenso das Aluminium; das Kupferblech war an einem Kupferdraht, das Aluminiumblech, um Lokalströme auszuschalten, an einem durch einen Isolator vom Kupferautoklaven getrennten Aluminiumdraht aufgehängt. Das Spaltgut war Erdnußölfettsäure. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 2.

Gewichtsabnahmen von Kupfer und Aluminium im Autoklaven.

Metall	Länge mm	Breite mm	Dicke mm	Anfangsgewicht g	Chargenzahl à 8 St. u. 2500 kg Spaltgut	Druck (Temperatur)	Endgehalt des Spaltgutes an fr. Fettsäure %	Endgewicht g	Verlust in g	Verlust in %
Cu	200	80	5	708,5	128	12 atm (190°)	94,8	708,2	0,3	0,04
Al	200	80	5	212,8	128	12 atm (190°)	94,8	211,4	1,4	0,67

Die Untersuchungen wurden an den im Autoklaven aufgehängten Metallen ausgeführt, obwohl weder Aluminium noch ein Teil der von Marazza verwendeten Werkstoffe für den Autoklavenbau in Frage kommt; der Autoklav enthält ja neben Fettsäure und Wasser mehr oder weniger Alkalien bzw. deren Seifen. Trotzdem ist der Angriff dieser auf das Aluminium im allgemeinen

[1]) Marazza-Mangold, Stearinindustrie, Weimar 1896, S. 20.
[2]) Lederer, Seifensiederztg. 1929, 278.

unter den Bedingungen des Autoklavierens zu vernachlässigen, weil es — mit Ausnahme der Anwesenheit von Alkalimetallen und deren Seifen — nicht zur Bildung von Aluminaten kommt, die im Wasser löslich wären.

Unter Zugrundelegung dieser Zahlenwerte würde sich ergeben, daß bei einem kupfernen Autoklaven von normalen Dimensionen, also einer Berührungsfläche von etwa 15 qm auf je 1000 kg Fettsäure ein Korrosion von rund 0,5 g Kupfer bzw. 2,2 g Aluminium käme. Es ist jedoch zu bedenken, daß die Korrosionen des Werkstoffes nicht gewichtsmäßig, sondern volumsmäßig zu vergleichen sind, daß also das Aluminium noch ungünstiger wegkommt, weil sein spezifisches Gewicht fast dreieinhalb mal kleiner ist als das des Kupfers; in Hinblick darauf verhalten sich also die Korrosionsvolumina von Kupfer und Aluminium unter den Autoklavenbedingungen wie etwa 1 : 15.

Weiter wurden gelegentlich von Leitfähigkeitsmessungen aus theoretischem Interesse auch Versuche über den Angriff auf Nickel durchgeführt,[1]) welches in technischer Stearinsäure vom Schmelzpunkt 56° bei 190° und 80 qcm Gesamtoberfläche und einer Gesamteinwirkungsdauer von zwei Stunden einen Gewichtsverlust von 0,62 g/m²Std bei ruhigem Stehen zeigte. Für die Praxis kommt Nickel in der Fettsäure-Industrie nicht in Frage.

2. Gefäße.

Die in der Fettsäure-Industrie gebrauchten Gefäße sind entweder Transportgefäße oder Lagerbehälter. Als Transportgefäß kommt in weitaus überwiegendem Maße das bekannte Holzbarrel, ein Gefäß aus Eichenholz — seltener aus anderem Hartholz — mit einem Inhalt von ca. 180 kg und einem Eigengewicht zwischen 29 und 34 kg zur Verwendung.[2]) Diese Barrels sind die beim Import von Fetten und Oelen aus Nordamerika zu uns kommenden Oelfässer. Versuche, billigere Holzfässer, insbesondere solche aus Buchenholz, zum Versand von Fettsäuren aus Ersparnisgründen zu verwenden, haben keinen Erfolg gehabt, da sie in viel größerem Ausmaße der Leckage unterliegen und eine größere Aufsaugefähigkeit für Fettsäuren besitzen, zudem auch eine weitaus geringere Lebensdauer aufweisen. Diesen Nachteilen gegenüber fallen die niedrigeren Anschaffungskosten nicht ins Gewicht.

Eisenfässer, die sich in der Oelindustrie steigender Beliebtheit und Verwendung erfreuen, sollen für Fettsäuren nicht gebraucht werden, weil die Fettsäuren bei Gegenwart der unmöglich abzu-

[1]) Lederer, Ibid. 1929, 279.

[2]) Handelsüblich versteht man unter Barrel meist das Faß aus Eichenholz. Will man sich in Lieferungskontrakten nicht gerade daran binden, so mag man ausdrücklich „Hartholzfässer" an Stelle von Barrel sagen.

haltenden feuchten Luft, wie bereits früher gesagt, zur Bildung von Eisenseifen Veranlassung geben. Trotzdem wird Olein auch in eisernen Fässern gehandelt. Verzinkte Eisenfässer empfehlen sich gleichfalls nicht, weil die Verzinkung bekanntlich leicht beschädigt wird und dann die Einwirkung der darunter liegenden Eisenteile auf die Fettsäure durch das Zustandekommen von Lokalströmen noch verstärkt würde; verzinnte sind geeigneter.

Es wurden auch Versuche unternommen, an Stelle des Eisens Aluminium zu setzen, doch stellen sich Aluminiumfässer mit Rücksicht auf die geringe mechanische Widerstandsfähigkeit und auf die beschränkte Lebensdauer zur Versendung eines immerhin nicht sehr hochwertigen Materials, wie es die technische Fettsäure ist, zu teuer. Es bleibt abzuwarten, ob sich kapitalskräftige Unternehmer in größerem Maße dazu entschließen werden, zur Versendung von festen Fettsäuren oder Olein sich der unbegrenzt haltbaren Fässer aus rostfreiem Stahl zu bedienen, wenn eine entsprechende Preissenkung des Materials möglich sein wird.

Die Lagergefäße billigster Art sind natürlich einfache Holzbehälter, die rund oder eckig sein können. Die runden Holzbehälter sind, insbesondere wegen der bereits oben erwähnten Tendenz der Fettsäuren, die Fugen und Poren zu durchdringen, im Gegensatze zu den Transportgefäßen, aus Pitchpine. Viereckige, durch Außenanker zusammengehaltene Behälter, werden auch aus verspundetem Eichenholz angefertigt, sind aber niemals dicht zu halten. Ein Mittelding zwischen den sehr unpraktischen, aber billigen Holzbottichen und den teueren Metallbehältern, in erster Linie den mit Blei oder Aluminium ausgelegten oder mit Steinen ausgekleideten schmiedeeisernen Behältern, bilden Holzkisten mit dünnen Einsätzen aus Blei oder gelegentlich auch Aluminium. Soweit Holzbehälter mit Blei ausgelegt werden, ist auf die Sorgfalt der Arbeit größtes Gewicht zu legen; es genügt durchaus nicht, wie man es manchmal beobachten kann, Boden und Wände des Holzbehälters mit Bleiplatten auszukleiden und diese dann zu verlöten, es muß vielmehr dafür gesorgt werden, daß dem Bleibelag genügend Halt gegen Verziehen und Reißen durch das Eigengewicht, wie das besonders bei höheren Behältern vorkommen kann, geboten wird. Ein Auskleiden von runden Holzbottichen, die Kegelstumpfform mit unten größerer Basis besitzen, ist nicht angängig, weil das Blei sich durch das große Eigengewicht vom Holze abzieht. Soweit solche Behälter unbedingt zur Lagerung von Fettsäure verwendet werden sollen, wird man vorziehen, sie mit Aluminium auszukleiden, wobei natürlich sehr darauf zu achten ist, daß nicht etwa einmal eine Schwefelsäureoperation in einem solchen Gefäß vorgenommen wird, wie das immer wieder in Fabrikbetrieben vorkommt.

Vom wesentlichen Einfluß auf die Lebensdauer der mit Blei ausgelegten Holzbottiche ist auch die Stärke der Bleiwandung. Es ist falsch angewendete Sparsamkeit, wenn versucht wird, mit 2—3 mm dickem Bleiblech das Auslangen zu finden. Die unterste Grenze einer Bleiauskleidung sollte unbedingt bei 5 mm in der Wandung, bei

7 mm am Boden sein. In richtig geleiteten Betrieben kennt man dünnere Bleiauskleidungen als solche von 10 mm Stärke überhaupt nicht.

Wesentlich vorteilhafter als ausgekleidete Holzbehälter sind selbstverständlich solche aus Schmiedeeisen. Für die Durchführung der Auskleidung ist das bei den Holzbehältern bereits Erwähnte zu beachten, wozu noch kommt, daß bei schmiedeeisernen Behältern mit inneren Vernietungen, Laschen oder Stößen dafür zu sorgen ist, daß das Blei an diesen Stellen auf entsprechende Holz- oder Eisenunterlagen gebettet wird. Am besten eignen sich zur Auskleidung mit Blei geschweißte Behälter, die innen keine größeren Unebenheiten zeigen.

Meist werden für Lagerzwecke gebrauchte Behälter verwendet, die an den verschiedensten Stellen von früheren Rohranschlüssen und dgl. Löcher haben. Es ist grundfalsch, wenn aus Ordnungsliebe oder Schönheitsgefühl diese Oeffnungen dichtgemacht werden. Man sollte im Gegenteil, wenn der eiserne Behälter nicht recht viele Löcher aufweist, noch welche besonders anbringen. Wenn in der Bleiauskleidung Undichtigkeit entsteht durch allmähliche chemische Einflüsse oder mechanische Verletzung, so werden Fettsäure und Wasser zwischen Eisengefäß und Bleiauskleidung dringen. Beim Erwärmen wird das Wasser verdampfen und der Dampf wird die Bleiwandung ausbeulen; man wird eher auch die Leckstelle im Blei nicht bemerken und nicht rechtzeitig beseitigen können. Wenn aber der Eisenmantel an vielen Stellen durchbrochen ist, so wird der im Zwischenraum gebildete Dampf leicht entweichen und überdies wird jedes Durchdringen von Fettsäure durch die Bleiauskleidung sofort bemerkt werden.

Bedeutende Vorteile gegen die Auskleidung mit Blei, besonders wenn Temperaturen über 100° bis 180° in Frage kommen, bietet die homogene Verbleiung eiserner Behälter, die aber bei Lagerbehältern, in der Regel gebrauchten Gefäßen verschiedenster Form, selten möglich ist. Die homogene Verbleiung wird derart durchgeführt, daß zunächst die zu verbleiende Fläche sorgfältigst gereinigt wird, da eine wirkliche homogene Verbindung von Eisen und Blei nur erzielt werden kann, wenn die reinen Metalle aufeinanderkommen. Die gereinigten und mit Säure bearbeiteten Eisenbleche werden mit einer dünnen Zinnhaut versehen, welche eine bessere Verbindung zwischen Eisen und Blei bewirkt, sodann wird das Blei in dünnen Schichten flüssig aufgetragen. Die homogene Verbleiung ist naturgemäß um ein Mehrfaches teurer als die bloße Bleiverkleidung.

Nach dem Metallspritzverfahren mit der Schoopschen Pistole hergestellte Metallüberzüge auf eisernen Behältern können für die Fettsäure-Industrie solche aus Blei oder Aluminium in Frage kommen. Derartige dünne Bleiüberzüge sind unanwendbar, weil sie durch die mechanische Beanspruchung in kurzer Zeit verschwunden sind; stärkere Ueberzüge lösen sich los und reichen jedenfalls in keiner Weise an die homogene Verbleiung heran, wenn

sie demgegenüber auch den Vorteil bilden würden, von der Formgebung und inneren Unebenheiten der Behälter unabhängig zu sein.

Das Aufspritzen von Aluminiumüberzügen auf eiserne Behälter und Apparate ist nicht ohne weiteres möglich, da die bei anderen Metallen verwendeten Verfahren bei Aluminium versagen. Erst das Alumetier-Verfahren der Metallisator-Aktien-Gesellschaft hat es ermöglicht, sowohl gußeiserne als auch schmiedeeiserne Gegenstände mit einer beliebig dicken Aluminiumschicht im Wege des Metallspritzverfahrens zu überziehen. Die auf die Eisenteile aufgespritzte Aluminiumschicht wird mit einer luftabschließenden Masse, die gleichzeitig als Flußmittel für die sich bildenden Oxyde dient, überzogen, worauf die Gegenstände hoch erhitzt werden. Durch diese Erhitzung sintert das Aluminium in das Eisen, und es bilden sich dichte, fest haftende Legierungen, deren Gehalt an Aluminium nach der überzogenen Seite steil ansteigt, bis die Legierung schließlich in die reine Aluminiumschicht übergeht. Ein Loslösen des Aluminiums vom Eisen ist demnach ausgeschlossen.





Fig. 3 und 4. Alumetiertes Eisenblech. (Querschnitt, stark vergrößert.)

Als große Lagerbehälter eignen sich ganz besonders gemauerte, in den Boden versenkte Gruben, die mit säurefesten Steinen ausgelegt sind (s. auch S. 18). Die Technik der säurebeständigen Steine und anderer säurebeständiger Stoffe hat in den letzten Jahren ganz bedeutende Fortschritte gemacht, und auch die lange die größten Schwierigkeiten bereitende Frage der Verkittung der Fugen ist jetzt überwunden. Wo die Anlagekosten keine besondere Rolle spielen,

wird man die Auskleidung in doppelter Schicht vornehmen und zwar derart, daß über jede Fuge der unteren Schicht ein voller Stein der oberen zu liegen kommt und umgekehrt.

Derartige in den Boden versenkte Gefäße müssen einen mindestens 20 cm hohen Rand über Flur haben, damit der Inhalt nicht durch den Schmutz des Fußbodens verunreinigt werden kann; sie müssen mit Geländer versehen oder dauernd durch einen Holzdeckel bedeckt gehalten werden.

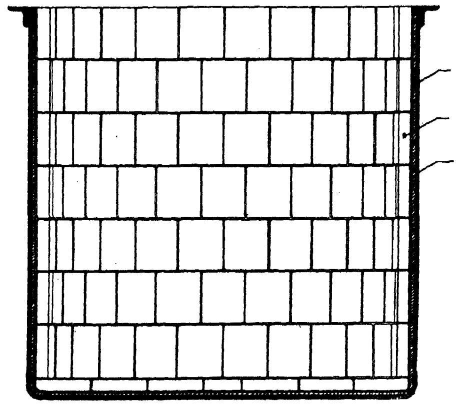


Fig. 5. Mit säurefesten Platten ausgelegter eiserner Behälter.

Aber nicht nur zur Auskleidung von gemauerten Gruben werden säurefeste Steine bzw. Glasplatten verwendet, sondern auch für größere Eisengefäße, wobei die Kosten der Auskleidung ungefähr die gleichen sind, wie die einer starken Bleiauskleidung. Während manche Praktiker eine Bleiauskleidung der Fettsäurebehälter für günstiger, für mechanisch widerstandsfähiger und weniger empfindlich halten als die Steinzeugauskleidungen, ist auch die gegenseitige Meinung verbreitet. Jedenfalls haben sich nach eigener Beobachtung in einzelnen Fällen mit Stein ausgekleidete Behälter für die Fettsäurelagerung bei Dauerbenutzung über fünf Jahre völlig einwandfrei erwiesen.

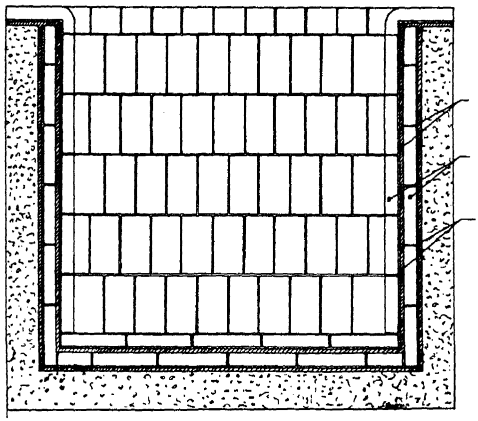


Fig. 6. Mit doppelter Lage säurefester Platten gemauerte Grube.

Zementierte oder Betonbehälter haben sich für die Fettsäurelagerung trotz der verschiedensten Vorschläge und Versuche nicht bewährt, auch wenn sie mit Wasserglasanstrich oder dgl. versehen sind. Eine unverletzte Oberfläche des Zementes gewährt besonders bei richtiger Bearbeitung (Blaubügeln) einen gewissen Schutz. Indes bilden sich erfahrungsgemäß unter den verschiedenen Einflüssen bald Haarrisse, bald größere Fugen und Ritzen, durch die

Fettsäure ins Innere des Betons oder Zements eindringt und ihn rettungslos zerstört.

Wenn hinreichende Mittel zur Verfügung stehen, wird man zur Lagerung von hochwertigen Fettsäuren, besonders Olein, auch Aluminiumgefäße verwenden, die zur Vermeidung übergroßer Wandstärken vorteilhaft in Körben aus Flacheisen eingesetzt oder durch außenanliegende flache eiserne Anker gestützt und verstärkt werden können.

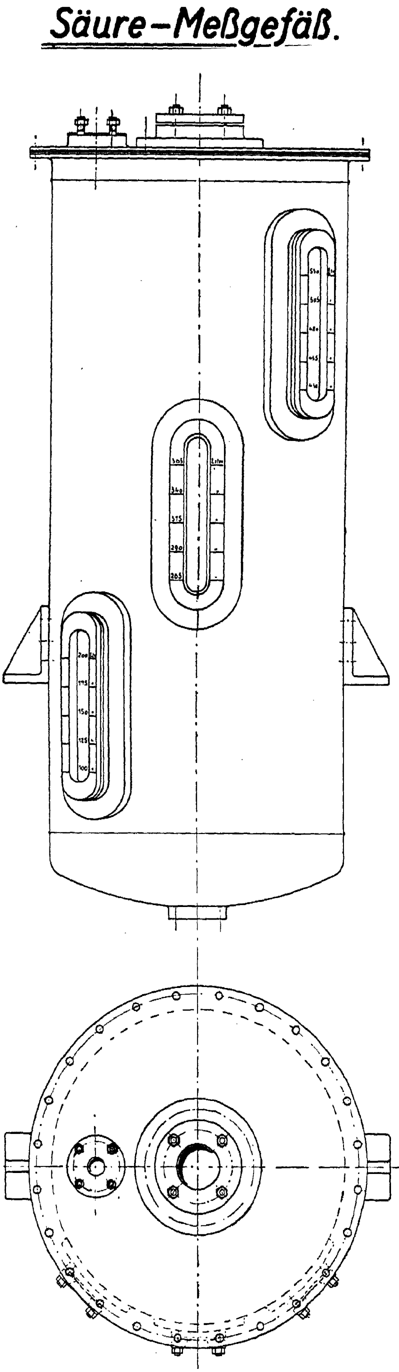
Neben den Lagerbehältern für die Fettsäuren kommen in der Fettsäure-Industrie auch die Behälter für die Chemikalien, in erster Linie für die Schwefelsäure vor. Auf Lager wird in der Fettsäure-Industrie in erster Linie nur hochprozentige Schwefelsäure genommen, die bei Luft- und Feuchtigkeitsabschluß ohne weiteres in schmiedeeisernen Behältern, am besten in Kesselreservoiren — gebrauchten Dampfkesseln — gelagert wird. Innerhalb der Fabrikgebäude dienen zur Aufbewahrung der für die nächste Betriebsperiode bestimmten Schwefelsäuremengen mit Blei ausgekleidete oder verbleite Gefäße. Weniger eignen sich für diese Zwecke kleine schmiedeeiserne Behälter mit Deckel, da von diesen erfahrungsgemäß Luft und Feuchtigkeit nicht so leicht ferngehalten werden können, wie von den großen Kesselreservoiren.

Recht gut haben sich auch die aus Spezialguß hergestellten, kleineren gußeisernen Schwefelsäurebehälter bewährt.

Die zum unmittelbaren Gebrauch bestimmten Schwefelsäurebehälter sind entweder mit aufgeschraubtem Deckel oder mit dicht schließendem aufgelegten Deckel versehen und sollen Meßeinrichtungen zur Feststellung der jeweils noch vorhandenen Menge besitzen. Schwimmereinrichtungen, wie sie später als für die Fettsäurelagerbehälter dienend beschrieben werden, sind für die Messung von Schwefelsäuremengen nicht verwendbar, weil neben der Schwierigkeit den Schwimmer selbst aus geeignetem Material herzustellen, es unmöglich ist, Schwimmer und Zeiger durch ein Drahtseil zu verbinden. Ebenso unpraktisch ist es, die Gefäße mit den sonst üblichen Niveaumessern nach Art der Wasserstandsgläser zu versehen, denn die Kittstellen, die das Glasrohr mit den Metallteilen verbinden, sind gegen Schwefelsäure schwer dicht zu halten, ganz abgesehen von den Gefahren für Menschen und Material, die sich beim Bruch eines solchen Glasrohres, der bei allergrößter Vorsicht immer einmal vorkommen kann, ergeben.

Am besten bewährt hat sich zur Messung des Schwefelsäurestands die in der Figur 7 dargestellte Konstruktion, die eine Reihe von gegeneinander versetzten in die Wandung eingelassenen Schaugläsern mit Inhaltsmarken zeigt. Empfehlenswert ist auch eine aus säurefester Emaille hergestellte Meßlatte im Innern des Schwefelsäuregefäßes, die allerdings den Nachteil hat, daß zum Ablesen des Inhalts der Deckel des Gefäßes abgehoben werden muß.

Behälter für verdünnte Schwefelsäure, wie sie zum Zersetzen der Seifen dienen (vgl. S. 132), sind nur mit Blei ausgekleidet.



3. Rohrleitungen.

a) Für Fette und Fettsäuren.

Rohrleitungen aus Schmiedeeisen können bei der Fabrikation der Fettsäuren nur zur Förderung der Rohstoffe, der Neutralfette, die nur beschränkte Mengen freier Fettsäuren enthalten, verwendet werden; wenn augenblickliche Anlagekosten ins Gewicht fallen, können wohl auch schmiedeeiserne Rohrleitungen für Rohfettsäuren dienen, die zur Destillation gelangen, bei denen also eine Verunreinigung durch Eisenseifen keine besondere Rolle spielt. Selbstverständlich werden nach kürzerer oder längerer Zeit die Eisenrohre durch die Fettsäuren zerstört, doch ist dies, wie gesagt, eine rein kalkulatorische Frage. Im allgemeinen wird man für Fettsäureleitungen Blei-, Kupfer-, Aluminium- oder Holzrohre nehmen, für deren Auswahl das bei der Besprechung der betreffenden Werkstoffe Gesagte zu beachten ist.

Ein wesentlicher Nachteil der Bleileitungen ist, abgesehen von ihrem großen Gewicht, die Forderung der möglichst engen Schellenlagerung und der Legung der Rohre auf Holzunterlagen, ein Vorteil, die bequeme Verlegung ohne Füllen der Rohre oder sonstige Vorbereitung. Des ersteren Nachteils halber wird man daher in der Regel Bleirohre möglichst vermeiden.

Fig. 7 (nebenstehend). Gußeisernes Schwefelsäure-Meßgefäß. (Wegelin & Hübner A.-G. in Halle a. d. S.)

Die Verbindung der Rohrstücke geschieht wenn möglich durch Schweißen, sonst durch Flanschen, niemals durch Muffen. Wo Verstopfung oder gelegentliches Auseinanderbauen der Leitungen nicht zu erwarten ist, wird man möglichst lange Teile der Rohrstränge insbesondere auch in den Krümmern und Seitenstutzen verschweißen. Im allgemeinen ist bei Legung der Rohrleitungen darauf Rücksicht zu nehmen, daß ein Verstopfen durch Erstarren der Fettsäuren oder durch Zurückbleiben von Resten in der Rohrleitung ausgeschlossen wird, was in erster Linie durch Vermeiden jeder horizontalen Leitung ermöglicht ist. Es kommt hier und da vor, daß Betriebsleiter und Monteure auch in Fett- und Fettsäurefabriken einen gewissen Stolz darein setzen, die Rohrleitungen mit der Wasserwage horizontal zu legen, dann aber höchst erstaunt sind, wenn dauernd Verstopfungen die Folge dieser falsch angebrachten Aesthetik sind.

Rohrleitungen, die zur Förderung von Fettsäuren, Soapstock und dergleichen Stoffen, die bei gewöhnlicher Temperatur erstarren, bestimmt sind, sollen unbedingt heizbar gemacht werden; die bloße Wärmeisolierung solcher Leitungen genügt nicht. Die Beheizung der Rohrleitungen erfolgt entweder durch dicht unter den Leitungen geführte enge Heizrohre, die durch Schellen an die Fettleitungen geheftet sind, oder durch dünne Kupferleitungen, die um die Rohre in langen Windungen gewickelt werden. Eine Schwierigkeit der Erwärmung von Rohrleitungen durch darunter geführte oder umwickelte Dampfrohre liegt darin, daß an den Stellen, wo das Heizrohr um Flanschen der Hauptrohrleitung geführt werden muß, sich bei nahezu horizontal geführten Leitungen leicht Wassersäcke bilden. Nicht empfehlenswert ist das Einlegen von Heizrohren ins Innere der Fettsäureleitungen wegen des absoluten Mangels einer Kontrolle von Leckagen; recht umständlich und teuer in der Montage und Herstellung sind auch die mit einem Heizmantel umgebenen Rohrleitungen, zumal sie für Fettsäuren, die ja meist keinen zu hohen Schmelzpunkt besitzen, nicht erforderlich sind. Sehr vorteilhaft hingegen sind derartige durch Dampfmäntel beheizte Leitungen, z. B. zur Förderung des bei der Fettsäuredestillation hinterbleibenden Stearinpechs.

Für günstige und möglichst sichere Lagerung der Rohrleitung durch reichliche Schellen ist Sorge zu tragen und die Ersparnisse einiger Schellen beim Legen rächt sich oft schwer durch Erschütterung der ganzen Rohrleitung beim Pumpen, wodurch insbesondere Verbindungsstellen leicht undicht werden können.

Ein häufig beobachteter Unfug beim Verlegen von Rohrleitungen ist, daß man durch Flanschen oder Absperrorgane gebildete Verbindungen durch gewaltsames federndes Biegen der Rohre herstellt, die dann gegen die in der Leitung herrschende Spannung durch die Schrauben gehalten werden. Beim Lösen der Schrauben springen solche Rohrleitungen federnd auseinander, und es ist nicht zu verwundern, daß solche Flanschen dauernd lecken und nicht dicht zu halten sind. Gut verlegte Rohrleitungen sollen auch beim Entfernen

der Flanschenenden völlig unverändert liegen bleiben, so daß die Schrauben nur die Flanschen aneinander zu drücken, nicht aber auch zentral gegeneinander zu halten haben.

Die Wärmeausdehnung der Rohrleitungen wird in der Regel durch die Krümmer aufgefangen; wo es sich um längere gerade Strecken handelt, sind vorteilhaft Ausdehnungsstücke einzufügen.

Durch Mauern geführte Rohrleitungen sollen nicht in diese eingemauert werden, weil sie durch Wärmeausdehnung sich entweder in ihrem Sitz in der Mauer lockern oder, wenn dieser zu fest ist, sich in ihrem Lauf stauchen, verziehen und auch derart in den Flanschen zu Undichtigkeiten Anlaß geben können.

Sämtliche Oel- und Fettsäureleitungen müssen selbstverständlich an geeigneten Stellen mit der Dampfleitung verbunden sein, um mit direktem Dampf ausgeblasen werden zu können. Es ist dies einerseits zum Erwärmen der Leitung vor dem Fördern der Fettsäuren zur Ergänzung oder notfalls als Ersatz der indirekten Beheizung erforderlich, andererseits zum Nachblasen nach beendeter Förderung, um alle zurückgebliebenen Reste möglichst dem tiefsten Punkt der Leitung zuzuführen. An den tiefsten Stellen der Rohrleitungen wird man vorteilhaft kleine Hähne anbringen, die nach dem Schließen der Haupt-Absperrorgane geöffnet werden, damit an diesen Stellen sich sammelnde Oelreste in einen unter den kleinen Hahn gestellten Eimer abfließen können. Soweit ein Vermischen der Fettsäuren mit Dampf bzw. dem Kondenswasser nicht wünschenswert erscheint, wird man neben der Dampfleitung auch noch Druckluft an die Rohrleitungen anschließen, um das Ausblasen an Stelle von Dampf mit Druckluft vornehmen zu können.

b) Rohrleitungen für Wasser und Dampf.

Betreffs der Dampf- und Wasserleitungen, die in der Regel Gasrohre oder Siederohre sind, können wir uns kürzer fassen, da das wesentlichste hierüber allgemein bekannt ist. Bei Neuanlagen und Teileinrichtungen von Fettsäurefabriken muß bedacht werden, daß die Leitungen nicht zu eng gewählt werden; es kommt häufig vor, daß besonders großzügig denkende Anfänger aber auch ins Gegenteil schlagen und Rohrleitungen abnorm groß dimensionieren; dies ist ebenso ein Nachteil. Es ist nicht empfehlenswert, bei Dampfleitungen nur nach dem Augenmaß oder den Angaben eines Meisters auf gut Glück Rohrweiten zu wählen, sondern es ist der Zweck der Dampfleitung zu beachten und die zum Durchgang kommenden Dampfmengen sind genau zu berechnen. Mit den Bedürfnissen der Praxis wird die Berechnung zwar doch nicht übereinstimmen, sie wird aber vor zu großen Abirrungen schützen, und vor allem den jungen Betriebschemiker zwingen, sich bei jeder Anordnung, die er trifft, auch etwas zu denken. Um für eventuell nötige Erweiterungen Vorsorge zu treffen, empfiehlt es sich, Hauptdampfleitungen in Fabriksbetrieben als geschlossene Ringleitungen zu legen. An den geeigneten Stellen sind Wasserabscheider und Kondenstöpfe vorzu-

sehen. Wenn möglich sollen Dampfleitungen in der Hauptrichtung, aber auch in den Abzweigstellen nur geschweißt sein; denn bei Verlegungen und gelegentlichen Reparaturen spielt das Zerschneiden einer geschweißten Leitung und das Wiederherstellen oder Anschweißen von Stutzen für Zweigleitungen eine ganz untergeordnete Rolle und kommt jedenfalls billiger, als das Legen und Instandhalten von verflanschten Rohren. Auch die Dampfleitungen sollen möglichst nicht horizontal liegen, um dem Kondenswasser einen Abfluß zu bieten, denn erfahrungsgemäß lassen alle Ventile etwas Dampf durch, der sich dann kondensiert und in horizontalen Leitungen als Kondenswasser zurückbleibt, wo es zu unnötig großer Rostbildung Anlaß gibt.

Daß Dampfleitungen, wie alle anderen Leitungen so weit von der Wand entfernt gelegt werden sollen, daß ein bequemes Arbeiten an ihnen möglich ist, ist eine Selbstverständlichkeit, ebenso die entsprechende Isolierung, auf die im Interesse der Wärmeökonomie größter Wert gelegt werden muß. Aus praktischen Gründen wird man Dampfleitungen oberhalb von Kühlwasserleitungen, aber unterhalb von Rohrleitungen für Fettsäuren legen, damit die Wärmekonvektion durch die strömende, warme Luft im einen Fall ein kostenloses Warmhalten der Rohrleitungen hervorruft, im anderen die Kühlwassertemperatur nicht zwecklos hinaufsetzt.

Dampfleitungen, die in offene Dampfschlangen münden, wird man vor dem Einlaßventil in die offene Dampfschlange mit einer seitlichen Ableitung versehen, um beim Anstellen der Dampfleitung das oft rostführende Kondenswasser nicht an die Gebrauchsstelle gelangen zu lassen.

Die Ausdehnung durch die Wärme und die hierdurch erforderlichen Kompensationsvorrichtungen sind bei Dampfleitungen wegen der höheren Temperatur natürlich viel notwendiger, als bei Rohrleitungen, die nicht über den Schmelzpunkt der Fette oder Fettsäuren erwärmt zu werden brauchen. Hier, bei den Dampfleitungen, wird die Ausdehnung nicht mehr durch die selbstverständlichen Krümmungen der Rohrleitung aufgefangen, sondern es muß entweder in die Leitung ein Lyra- oder schleifenförmiges Rohr eingesetzt oder eines der üblichen Kompensationsrohre mit Stopfbüchsen verwendet werden, das aber, um keine Bildung von Wassersäcken zu veranlassen, horizontal liegen muß. Diese Vorrichtungen sollen möglichst weit vom Dampfkessel eingebaut werden. Die Ausdehnung der Dampfleitungen ist eine recht beträchtliche; der Ausdehnungskoeffizient des Eisens beträgt 1/900 bei 100° bis 1/500 bei 150°. Es wird deswegen eine 100 m lange Rohrleitung sich bei 150° um über 15 cm ausdehnen.

c) Rohrleitungen für Schwefelsäure.

Rohrleitungen von größerem Durchmesser für Schwefelsäure, z. B. die von den Kesselwaggons zu den Lagerreservoiren führenden, werden aus Gußeisen oder gelegentlich auch aus gewöhnlichem Eisen-

rohr genommen und haben oft eine genügende Lebensdauer. Für Leitungen innerhalb der Fabrikgebäude, die in der Regel nur 25 mm lichte Weite haben, wird jedoch nur Blei gewählt. Die oft empfohlenen Eisenrohre mit Bleifutter haben sich nicht einzubürgern vermocht.

Oel- (Fettsäure-), Dampf- und Schwefelsäureleitungen sind die hauptsächlich im Betriebe vorkommenden und sind aus diesem Grunde hier ausführlicher behandelt worden. Allgemeines über die Legung von Rohrleitungen, ferner auch über die Vakuum-, Preßluft-, Wasser-, Abfluß- und sonstigen Leitungen findet sich im Abschnitt: Allgemeines über Bau und Einrichtung von Fettsäurefabriken.

4. Allgemeine Hilfsapparate.

Uns interessieren hier alle allgemein, also nicht für spezielle Zwecke in der Fettindustrie Verwendung findende Apparate, mit Ausnahme der Haupt-Dampf- und -krafterzeuger, als da sind: Dampfkessel und Hauptkraftmaschinen (Dampfmaschinen, Motoren, Dynamos), deren Besprechung zu weit führen würde und die in der Regel, wenigstens in mittleren und größeren Betrieben nicht dem Chemiker unterstellt sind; in größeren Betrieben sind Spezialingenieure, in kleineren der Maschinist verantwortlich. Insoweit sich der Spezialchemiker dafür interessiert, um mit dem Ingenieur gemeinsam arbeiten oder den Maschinisten überwachen zu können, möge eines der zahlreichen Hilfsbücher über diesen Gegenstand zu Rate gezogen werden.

a) Pumpen.

Zu den wichtigsten Hilfsapparaten der Fettindustrie, damit auch der Fettsäure-Industrie, gehören die Fördervorrichtungen, denen häufig bei Anschaffung und Instandhaltung wenig Sorgfalt gewidmet wird, und die man in kleinen und mittleren Betrieben oft nur als lästiges Anhängsel betrachtet. Besonders für die Fettsäure-Industrie, wenn man vom Fässertransport absieht, kommen nur Förderanlagen für Flüssigkeiten, d. s. Pumpen und pneumatische Förderanlagen, in Frage. Zur Förderung der Rohstoffe, der Neutralfette, dienen gewöhnlich eiserne Flüssigkeitspumpen, während zur Förderung von Fettsäure der Werkstoffwahl Bedeutung beizulegen ist (s. auch Kapitel Werkstoffe). In erster Linie verwendet man meist Pumpen, deren mit der Fettsäure in Verbindung kommende Teile aus zinkfreier Bronze, in neuester Zeit auch aus nichtrostendem Stahl bestehen. Bleipumpen werden in Fettsäurebetrieben nur zur Förderung von Schwefelsäure, seltener für Fettsäure verwendet. Hingegen sind auch recht gute Erfahrungen mit Steinzeug-Pumpen verschiedener Bauart gemacht worden.

Bei der Anschaffung von Pumpen ist nicht nur dem Werkstoffe, sondern auch der Größe und der Art größte Sorgfalt zu widmen. So nachteilig auch die Verwendung zu kleiner Pumpen ist, die dann durch übermäßige Tourenzahl zu schnell abgenutzt werden, so un-

zweckmäßig ist es, im anderen Falle Pumpen zu groß zu wählen, da sie durch Drosselung der Fördermenge oder durch bedeutende Verringerung der Hub- oder Tourenzahl unwirtschaftlich arbeiten. Am zweckmäßigsten ist es, die vorauszusehende Fördermenge zu bestimmen und die Pumpen dann so zu dimensionieren, daß sie bei normaler Belastung ungefähr das Doppelte des Vorgesehenen fördern können. — Es ist hier nicht am Platze, auf die theoretischen Einzelheiten des Pumpenbaues und der Berechnung der Leistungen einzugehen. Dafür sei auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen (z. B. Zwyndin: Modern theory and practice of pumping, London 1924). Es sei auch darauf hingewiesen, daß bei Zentrifugalpumpen sowohl die Saug- als auch die Druckleistung in bedeutendem Maße von der Reibung in den Rohrleitungen, insbesondere in Krümmungen, Absperrorganen oder Abzweigungen abhängen. Bei Kolbenpumpen ist die Förderleistung von der Förderhöhe, worunter alle Widerstände, die auf die Druckseite des Kolbens wirken, also auch der Reibungswiderstand verstanden werden, unabhängig. Mit dieser wächst nur der Kraftbedarf. Es ist auch zu bedenken, daß die Reibung an den Rohrwänden bei Oelen und Fetten ganz verschieden von der des Wassers und weitgehend von der Temperatur des Fördergutes abhängig ist. Die in der Regel für die Reibung angegebene Formel $R = ksv^2$ (worin bedeutet: v die Geschwindigkeit, s den Weg, k den Reibungskoeffizienten) kann für die Förderung von Fetten und Fettsäuren nicht genügen.

Grundsätzlich teilt man Flüssigkeitspumpen in Kolbenpumpen, Zentrifugalpumpen und Membranpumpen ein. Für die Fett- und Fettsäure-Industrie kommen nur die beiden ersten Arten in Frage, denn Membranpumpen, das sind solche, bei denen der Arbeitsraum des Kolbens mit Wasser gefüllt und von der Förderflüssigkeit selbst durch eine Membrane von geeignetem Material abgetrennt ist, und bei der durch die Schwingungen dieser Membrane die Förderung der Förderflüssigkeit herbeigeführt wird, können nicht verwendet werden, da es keine mechanisch geeigneten Stoffe für die Membrane gibt, die der chemischen Einwirkung der Fettsäure widerstehen können.

Die Kolbenpumpen teilt man ein in solche mit oscillierendem und solche mit rotierendem Koben. Die Kolbenpumpe mit oscillierendem Kolben stellt den ältesten Pumpentyp dar und ist allgemeinster Anwendung fähig. Die Förderwirkung wird dadurch erreicht, daß durch hin- und hergehende Bewegung des Kolbens in einem Zylinder und jeweils auf der einen Seite des Kolbens ein luftverdünnter Raum gebildet wird, in welchen die Förderflüssigkeit eingesaugt wird, die dann beim Zurückgehen des Kolbens aus dem Zylinderteil wieder hinausgedrückt wird. Je nachdem, ob die Bewegung des Fördergutes nur auf einer Seite stattfindet, so daß also bei jeder Kolbenbewegung der Zylinder gefüllt, bei der rückläufigen Bewegung der Zylinder entleert wird, oder ob die Förderung derart geschieht, daß der eine Zylinderteil gefüllt und gleichzeitig der andere entleert wird, unterscheidet man einfach wirkende und doppelt wir-

kende Kolbenpumpen. So groß die Vorteile der Kolbenpumpe in mancher Beziehung, z. B. Betriebssicherheit und Saugwirkung, sind, so haben sie doch andererseits den Nachteil der stoßweisen Förderung, bedingt durch den Kurbeltrieb in Verbindung mit der, den Flüssigkeiten eigentümlichen Starrheit. Ganz besonders stark tritt dieses stoßweise Fördern und damit das Schlagen der Leitung bei einfach wirkenden Kolbenpumpen ein. Man sucht dem durch Einschaltung von Windkesseln in die Druck- und Saugleitung zu begegnen, doch können die Nachteile dadurch nicht ganz behoben werden, weil die praktisch ausführbaren Windkesselgrößen in der Regel zur Erzielung vollkommen gleichmäßiger Förderung nicht genügen. Für die ungestörte Saugarbeit einer Kolbenpumpe ist maßgebend, daß die treibende Kraft, die die Förderflüssigkeit auf den sich bewegenden Kolben ausübt, in jedem Augenblick der Kolbenbewegung größer sein muß als die Widerstände, die dem Zuströmen zur Pumpe entgegenstehen, damit ein Abreißen der Flüssigkeitssäule nicht vorkommen kann. Wenn aus einem offenen Gefäß gesaugt wird, so ist die treibende Kraft der Atmosphärendruck A und die Widerstände setzen sich zusammen

1. aus dem Gewicht der am Kolben hängenden Flüssigkeitssäule,
2. aus den durch die Bewegung in der Saugleitung und in der Pumpe entstehenden hydraulischen Widerständen (Erzeugung der Fließgeschwindigkeit, Reibungswiderstände in der Leitung, Richtungsveränderungen, Ventil- und Hahnwiderstände) und
3. aus dem Massenwiderstand der gesaugten Flüssigkeit in der Leitung und im Pumpenzylinder.

Wenn diese Widerstände mit h_1, h_2 und h_3 bezeichnet werden, so gilt die Formel

$$A > h_1 + h_2 + h_3,$$

und für den Druck auf die Kolbenfläche

$$\frac{p'}{\gamma} = A - (h_1 + h_2 + h_3).$$

Bei langer und enger Saugeleitung genügt der Atmosphärendruck nicht, um die im toten Punkt größte Massenbeschleunigung zu erzeugen, so daß Nichtvollaufen des Hubraumes und damit ein stoßweises Arbeiten eintritt. Durch Anordnung auch eines Saugwindkessels, möglichst dicht an dem Saugventil der Pumpe, kann dem entgegengewirkt werden, so daß dann die Flüssigkeit gleichmäßig zum Windkessel strömt. Der Luftraum des Windkessels muß ungefähr dem zehnfachen Hubraum des Kolbens entsprechen. Für größere Leitungen werden Kolbenpumpen doppelt wirkend und liegend, für kleinere Leistungen stehend und evtl. einfach wirkend verwendet. Bei Fettsäurepumpen werden wegen der Angreifbarkeit Zylinder und Ventilkasten auswechselbar eingerichtet. Auch für die Druckwirkung ist zu beachten, daß die Druckflüssigkeitssäule in jedem Augenblick der Kolbenbewegung mit dem Kolben in Berührung bleiben muß. Die Verzögerung der vorgeschobenen Drucksäule in der zwei-

ten Hälfte des Kolbenhubes darf also nicht kleiner sein als die Verzögerung des Kolbens, da sonst die Drucksäule abreißen und ihre Wiedervereinigung einen starken Stoß erzeugen würde. Auch hier kann durch Einschalten eines Druckwindkessels, möglichst nahe an den Druckventilen der Pumpe, erreicht werden, daß nur die kurze Strecke zwischen Kolben und Druckwindkessel für die Verzögerung in Betracht kommt, während die Drucksäule konstant strömt. Der Inhalt des Druckwindkessels soll dem 20—30-fachen Hubraum der Pumpe gleich sein. Ein Nachteil der Kolbenpumpen, besonders in liegender Ausführung, ist auch, daß sie viel Platz beanspruchen und daß sie durch die Schwungräder (bei Dampfantrieb) oder durch die großen Riemenscheiben (bei Transmissionsantrieb) oft lästig werden.

Der Zu- und Abfluß der Förderflüssigkeit zu und von den Pumpenzylindern wird durch Ventile geregelt. Man unterscheidet federbelastete Metallteller und Kegel- bzw. Kugelventile. In der Fett- und Fettsäure-Industrie wird man in der Regel Pumpen mit Kugelventilen den Vorzug geben, die leicht zugängig und bequem zu reinigen sind. Auch werden Kugelventile besonders durch Fettsäure nicht so schnell abgenutzt wie Tellerventile. — Die Fördermenge einer Kolbenpumpe ist neben der Hubhöhe von der Hubzahl abhängig. Bei Transmissionspumpen ist sie in der Regel unveränderlich, weil die Transmission stets dieselbe Tourenzahl macht. Bei mancher Verwendung in der Fettindustrie ist es jedoch erwünscht, die Fördermenge einer Pumpe während des Betriebes vielfach zu verändern, wie z. B. bei der Filtration, wo im Anfang der Operation eine größere Fördermenge erforderlich ist als gegen das Ende.

Die Verwendung von Stufenscheiben bei Transmissionspumpen ist nicht angenehm, weil dadurch nur eine 2—3-malige unbequeme Aenderung der Hubzahl möglich wird. Besser, aber im Betriebe noch unbequemer, ist die Verwendung von Kegelscheiben, die weitergehende Aenderungen der Hubzahl gestatten. Man verwendet deshalb, um den Hub und damit die Fördermenge von Transmissionspumpen zwar nur innerhalb begrenzter Mengen, aber dann weitestgehend beeinflussen zu können, eine exzenterartige Vorrichtung, durch welche zwar nicht die Hubzahl, aber die Hubhöhe und damit auch die Fördermenge beeinflußt werden kann. Eine praktische, leicht und schnell bedienbare Hubverstellvorrichtung, wie sie von der Firma Wegelin & Hübner, Halle a. d. S., gebaut wird, ist aus der Abbildung, Figur 8, ersichtlich.

Die Fördermenge von Pumpen kann notfalls auch durch eine Rücklaufleitung, welche von der Druckleitung nach der Saugleitung führt und mit einem Absperrorgan versehen ist, geregelt werden, so daß die Rücklaufleitung durch entsprechende Hahnstellung gedrosselt wird, und bei entstehendem Ueberdruck vor dem Hahn ein Teil der Förderflüssigkeit in die Saugleitung zurückströmt. Alle diese Einrichtungen sind jedoch nicht bequem zu handhaben und überdies oft von ungelernten Arbeitern, wie sie in der Fettindustrie verwendet werden, unrichtig bedient. Man zieht deshalb an vielen Stellen Dampfpumpen, das sind Kolbenpumpen, die mit einer entsprechend

dimensionierten Dampfmaschine zu einem Aggregat vereinigt sind, vor. Durch geeignete, evtl. selbsttätige Regulierung kann die Dampfzufuhr in den Dampfzylinder und damit die Hubzahl des Kolbens in diesem Zylinder, sowie im Pumpenzylinder veränderlich gestaltet werden. Der Betrieb von Dampfpumpen ist, soweit dieselben ohne Expansion arbeiten, durch die Dampfverschwendung vergleichsweise teuer, doch ist die genaue Einstellung der Fördermenge durch einfaches Einstellen des Dampfzutrittventiles auch für ungeübte Arbeiter sehr einfach.

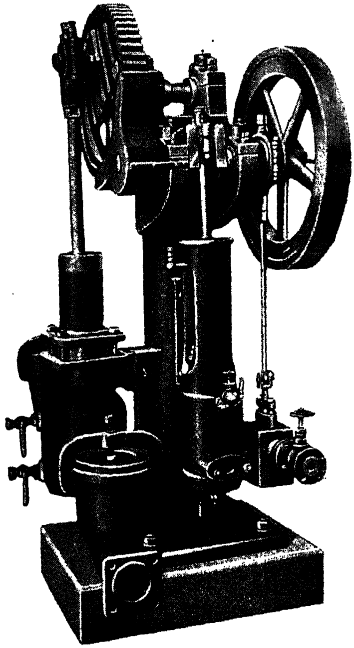


Fig. 8. Kolbenpumpe für Riemenantrieb mit verstellbarem Hub und beheiztem Pumpenzylinder.

Besonders bei der Förderung von Fettsäure macht sich in den dem Fettsäurestrom ausgesetzten Teilen, hauptsächlich in den Stopfbüchsenpackungen und in den Kolbenringen, auch bei Verwendung besten Materials, eine starke Abnutzung bemerkbar. Es ist deshalb besonders den Stopfbüchsenpackungen die größte Sorgfalt zuzuwenden; die Packungen sind häufig zu kontrollieren und zu erneuern. Recht unangenehm ist auch bei der Verwendung von Kolbenpumpen mit oscillierendem Kolben, daß ein Unterbrechen des Förderns nur durch Anhalten der Pumpe oder durch Abschließen der Saugleitung möglich ist. Wird einmal durch ein Versehen ein Abschlußorgan in der Druckleitung geschlossen, etwa um den Zufluß in ein bereits volles Gefäß abzustellen, so ist ein Rohrbruch oder ein Bruch der Pumpe die sofortige Folge, denn nur in den seltensten Fällen wird ein genügend großes und richtig eingestelltes Sicherheitsventil in der Druckleitung vorhanden sein. Diesem Nachteil kann durch alle Arten von rotierenden Pumpen begegnet werden, bei denen die Druckleitung ohne weiteres teilweise oder vollständig geschlossen werden kann, ohne daß irgend eine Bruchgefahr zu befürchten ist.

Die bereits erwähnten Drehkolbenpumpen entsprechen in ihrer Wirkungsweise den Kolbenpumpen und ähneln im Aeußeren den Zentrifugal- oder Schleuderpumpen. Sie haben überdies mit den Zentrifugalpumpen die Entbehrlichkeit der Ventile und die Gleichmäßigkeit der Förderung gemeinsam, mit den Kolbenpumpen das Vorhandensein von Kolben, die hier allerdings nicht oscillieren, sondern rotieren. Sie eignen sich ganz besonders für viskose Flüssigkeiten, also für Oele und Fette. Eine Anpassung der Fördermenge an den

jeweiligen Bedarf ist bei den rotierenden Kolbenpumpen nur durch Aenderung der Umdrehungszahl, die nur sehr unbequem zu erreichen ist, möglich. Allerdings sind Rohr- oder Pumpenbrüche durch plötzliches Abdrosseln der Druckleitung nicht zu befürchten, weil diese Pumpen bei einem Gegendruck von 4—5 at nicht mehr fördern.

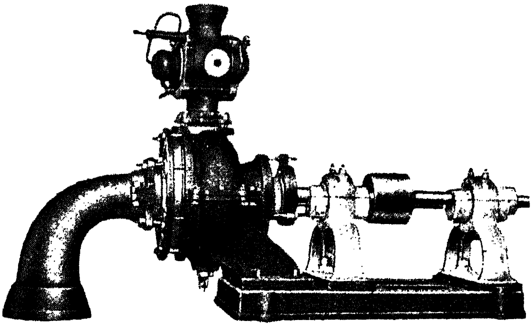
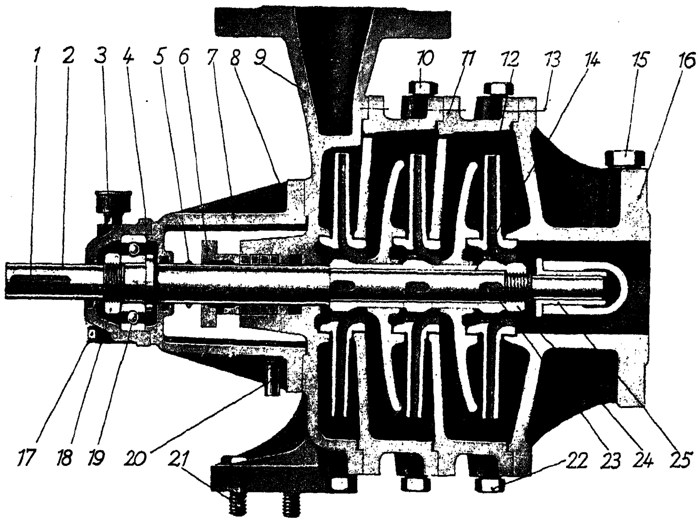


Fig. 9. Zentrifugalpumpe aus eisengepanzertem Steinzeug. (Deutsche Ton- und Steinzeugwerke A.-G., Berlin-Charlottenburg.)

Die Hauptvorzüge der Zentrifugal- oder Schleuderpumpe sind der billige Preis, der bequeme Antrieb durch die Möglichkeit der direkten Kupplung mit schnellaufenden Motoren und der geringe Platzbedarf, sowie die unbegrenzte Drosselungsfähigkeit der Druckleitung. Sie bestehen im wesentlichen aus einem von einem Gehäuse umgebenen Schaufelrad, welches die zuströmende Flüssigkeit erfaßt und in rasche Rotation versetzt; für größere Druckleistungen werden sie mehrstufig gebaut. Die Förderung erfolgt durch die Zentrifugalkraft und Umsetzung von Geschwindigkeit in Druck. Die Flüssigkeit wird in den das Schaufelrad umschließenden Gehäuseraum bzw. in die tangential am Gehäuse angebrachte Druckleitung gefördert. Der Zulauf der Förderflüssigkeit befindet sich in der Nähe der Achse einseitig oder auf beiden Seiten. Die Konstruktion der Schaufelräder hat im Laufe der Zeit die verschiedensten Verbesserungen erfahren. Nachteil jeder Zentrifugalpumpe ist die geringe Saugwirkung und daß sie vor der Inbetriebnahme von der Druckleitung aus oder durch einen Fülltrichter vollständig gefüllt und die Luft aus ihr entfernt werden muß. Die Saugleitung muß absolut luftdicht sein und ein Fußventil haben, um die Pumpe anfüllen zu können. Wenn möglich, soll die Förderflüssigkeit der Pumpe zufließen, denn mit den meist ungelernten Arbeitern kann es vorkommen, daß besonders nachts, wenn kein Meister oder Maschinist im Betriebe ist, eine an wichtiger Stelle stehende Zentrifugalpumpe wegen irgend einer Kleinigkeit — z. B. Lufteintritt in die Saugleitung — nicht zum Arbeiten zu bringen ist, so daß der ganze Betrieb ins Stocken oder in noch größere Schwierigkeiten kommen kann.

Im allgemeinen unterscheidet man bei den Zentrifugalpumpen Niederdruckpumpen und Hochdruckpumpen, die ersteren bis etwa 20 m Förderhöhe mit Spiralgehäuse oder ungeschaufeltem, sich erweiterndem Laufkanal mit zentralem Gehäuse; die letzteren — mehrstufigen — für Drücke über 20 m. Sie werden für größere

Förderhöhen bzw. für höhere Drücke in unserer Industrie nur etwa zum Einpressen von Fett in den unter Druck stehenden Autoklaven verwendet.



1 Paßfeder für Riemenscheibe bzw. Kupplung, 2 Welle, 3 Stauffer, 4 Lagerdeckel, 5 Spritzring, 6 Stopfbüchse, 7 Lagergehäuse, 8 Verstärkungsrippe, 9 Druckdeckel, 10 Verschlußschraube, 11 Zwischenstück, 12 Laufrad, 13 Stiftschraube, 14 Distanzbüchse. 15 Verschlußschraube für Vakuummeter, 16 Saugdeckel. 17 Ablaßschraube, 18 Kugellagermutter, 19 Kugellager, 20 Tropfwasserrohr, 21 Befestigungsschrauben, 22 Ablaßschraube, 23 Paßfeder für Laufrad, 24 Wellenmutter, 25 Büchse im Saugdeckel.

Fig. 10. Zweistufige Kreiselpumpe der Fa. Klein, Schanzlin & Becker in Frankenthal, Pfalz.

Um dem Nachteil der Stopfbüchsen, d. h. dem Anfressen der Stopfbüchspackungen und Wellen durch die Fettsäure zu begegnen, kann man stopfbüchslose Zentrifugalpumpen verwenden, bei denen die Stopfbüchse durch die senkrechte Anordnung mit Standrohr vermieden ist.

Die Kreiselpumpen haben zwar den Vorteil, daß die Fördermenge und damit der Druck durch einfache Drosselung der Druckleitung beliebig und in feinster Einstellung beeinflußt werden kann, ohne daß der Gang der Pumpe geändert werden müßte; ein wesentlicher Nachteil aber ist, daß sie nur unter bestimmten Voraussetzungen in der Lage sind, Flüssigkeiten anzusaugen, daß ihnen daher das Fördergut entweder zufließen muß, oder daß am Saugrohrende ein Verschlußventil angebracht sein muß, so daß die Saugleitungen dauernd gefüllt bleiben. Wenn es sich um bei gewöhnlicher Temperatur erstarrende Flüssigkeiten handelt, ist natürlich das Gefüllthalten der Saugleitungen nicht angängig.

In der Fettsäure-Industrie wird es sich häufig empfehlen, Pumpen mit heizbarem Pumpenkörper zu verwenden, d. h. die Pumpengehäuse bei Rotationspumpen, die Pumpenzylinder bei Kolbenpumpen sind mit einem Doppelmantel versehen, der von Dampf

durchströmt werden kann. In einzelnen Fällen wird es auch genügen, wenn der Pumpenzylinder mit einigen Windungen dünnen Kupferrohrs, durch welches Dampf strömen kann, umwickelt wird.

Pumpen, die für die Förderung von Fetten oder Fettsäuren benützt werden, müssen nach Beendigung der Pumparbeit selbstverständlich mit Dampf ausgeblasen werden, um ein Einfrieren und damit eine Unmöglichkeit der Neuingangsetzung zu verhindern.

b) Montejus.

In vielen Fällen wird man es vorziehen, anstatt durch Pumparbeit, die pneumatische Förderung der Fette und Fettsäuren vorzunehmen. Man füllt zu diesem Zwecke allseitig geschlossene Zwischengefäße, sogenannte Montejus, mit dem Fördergut und bringt dieses aus dem Montejus unter Zuhilfenahme von Druckluft oder — falls Kondenswasser nicht nachteilig ist — von Dampf an die gewünschte Stelle. Man kann das Arbeiten mit dem Montejus grundsätzlich auf zwei Arten vornehmen, und zwar, indem man das Fördergut aus einem höherstehenden Behälter dem Montejus frei zulaufen läßt, bei offenem Entlüftungshahn zum Entlassen der aus dem Montejus ausgetriebenen Luft, worauf nach Vollaufen des Montejus der Entlüftungshahn wieder geschlossen, und durch Druckluft oder Dampf der Montejus wieder entleert wird, oder man kann den Montejus vor der Füllung durch Anschluß an eine Vakuumpumpe oder durch Füllen mit Dampf und nachherige Berieselung mit kaltem Wasser, wodurch der Dampf kondensiert wird und im Montejus ein Vakuum entsteht, unter verminderten Druck setzen und dann durch die Wirkung des äußeren Luftdrucks die Füllung vor sich gehen lassen.

Die Evakuierung darf natürlich, insbesondere bei heißer Fettsäure, nicht bei geöffneter Zuleitung so erfolgen, daß während des Evakuierens schon ein Zufluß von Fettsäure erfolgt, denn dadurch würden Fettsäuredämpfe in die Vakuumleitung, möglicherweise bis in die Vakuumpumpe, gelangen.

Der Hauptvorteil der Montejus gegenüber den Pumpen ist das gleichmäßige, ruhige Fließen des Fettes bei beliebiger Drosselungsmöglichkeit der Saug- und Druckleitungen und die Unempfindlichkeit des Gefäßes. Die Montejus dienen gleichzeitig zur Messung der geförderten Flüssigkeit, und es kann eine größere Anzahl von ihnen von einem zentralen Druckluftgefäß aus betrieben werden, so daß eine Anzahl kleinerer Oelpumpen mit den zugehörigen Motoren gespart wird. Der Betrieb mit Druckluft stellt sich aber den Pumpen gegenüber teurer. An Stellen, wo es möglich ist, die Montejus in der beschriebenen Weise mit Dampf zu betreiben, kann auch über Betriebskosten nicht geklagt werden. Wenn der Montejus aus einem tieferstehenden Behälter saugen soll, so darf dieser nur so tief stehen, daß der äußere Luftdruck unter Berücksichtigung der Reibung in der Rohrleitung genügt, um den Montejus zu füllen.

c) Luftpumpen.

Zur Erzeugung der Druckluft bzw. des Vakuums für die pneumatische Förderung dienen Luftpumpen verschiedenster Bauart, deren gründliche Beschreibung nicht in den Rahmen einer Monographie über die Fabrikation der Fettsäure gehört. Weil aber die Erzeugung von Luftleere auch bei der Fettsäuredestillation eine sehr bedeutende Rolle spielt und der Fettsäuredestillateur mit diesen Pumpen recht viel zu tun hat, so sollen sie auch im notwendigsten Ausmaße hier beschrieben werden. Wie bei den Flüssigkeitspumpen unterscheidet man auch bei den Luftpumpen solche mit oscillierender Kolbenbewegung und rotierende Luftpumpen. Grundsätzlich sind die zur Erzeugung von Druckluft und die zur Erzeugung von Vakuum dienenden gleichartig und unterscheiden sich nur durch die Verwendungsart. Bei den Kolbenluftpumpen unterscheidet man dem Aeußeren nach stehende und liegende, d. h. mit horizontal oder vertikal arbeitenden Kolben, der Steuerung nach Schieber- und Ventilluftpumpen, und weiter noch trockene und nasse Luftpumpen.

Der Antrieb kleinerer und mittlerer Luftpumpen erfolgt meist durch Riemen. Bei direktem Antrieb von einem Elektromotor kann eine Spannrolle eingeschaltet werden. Gelegentlich werden auch Luftpumpen vom Elektromotor aus durch Zahnradvorgelege getrieben. Größere Luftpumpen sind oft mit einer entsprechend dimensionierten Dampfmaschine zu einem Aggregat vereinigt. Die selbsttätigen Ventile der Pumpen haben dünne, federbelastete Stahlblechplatten als Absperrorgane. Gesteuerte Abschlußorgane verwendet man an Schieberluftpumpen und bildet sie als Flach- oder Rundschieber aus. An der Druckseite sind bei ihnen Rückschlagventile vorhanden, die sich erst öffnen, wenn der Druck im Zylinder den der Druckleitung übersteigt, und die so das Eindringen von Druckluft in den Pumpenzylinder verhindern.

In der Fettsäure-Industrie kommen Kompressoren nur zur Erzeugung von Druckluft für Rührzwecke und für pneumatische Förderung in Frage. Es genügen deshalb einstufige Kompressoren mit einem Höchstdruck von 3—4 at. Weder für die Rührung noch für den Betrieb von Montejus wird die Druckluft direkt den Pumpen entnommen, sondern sie wird meist in einem entsprechend großen Druckluftbehälter gesammelt und von hier aus an die Arbeitsstelle geleitet. Die von der Pumpe eingesaugte Luft soll durch ein Luftfilter gereinigt werden, damit die mitgesaugten Staubteile nicht in die Ware gelangen. Man verwendet dazu Filtertücher, die über Rahmen gespannt und in einem Gehäuse vor der Mündung des Saugrohres angebracht sind. — Wesentlich größer als das Verwendungsgebiet der Kompressoren ist das der Luftpumpen zur Erzeugung von Vakuum in unserer Industrie. Mit einstufigen Luftpumpen kann am Blindflansch ein Vakuum bis zu 6 mm Quecksilbersäule erzielt werden. Bei der Fettsäuredestillation kommt ein Ansaugen trockener Gase für die Vakuumpumpe nicht in Frage, und es spielt für die Höhe des erzielbaren Vakuums die Dampftension der angesaugten

Dämpfe die ausschlaggebende Rolle (s. a. S. 288). Wenn bei der Fettsäuredestillation Luftpumpen Verwendung finden, so müssen die durch die Pumpen abgesaugten Wasserdämpfe, um ihren Eintritt in den Pumpenzylinder zu verhüten, vorher kondensiert werden. Das geschieht entweder in einem Oberflächenkondensator, in welchem die Dämpfe innerhalb eines Röhrensystems strömen, während die Röhren außen von einer Kühlflüssigkeit umspült sind, oder die Kondensation findet in einem Einspritzkondensator statt, einem mit zweck-

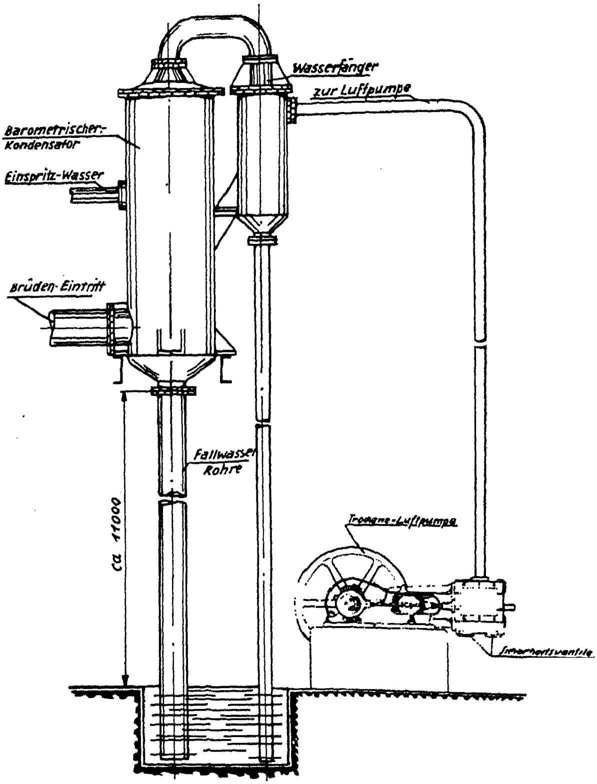


Fig. 11. Schematische Darstellung des barometrischen Kondensators einer trockenen Kolben-Luftpumpe.

entsprechender innerer Einrichtung, Prallblechen usw. ausgestattetem Gefäß, in welchem den durchströmenden Dämpfen entgegen Kühlwasser rieselt. Diese Kondensatoren (Fig. 11) werden barometrische genannt, wenn sie ein 11 m langes Abflußrohr an der tiefsten Stelle besitzen, das in einen Wasserbehälter taucht, so daß an diesem Abflußrohr das Wasser durch den äußeren Luftdruck dem inneren Vakuum entsprechend hochgehoben wird, um das System gegen die Außenluft abzusperren. Das dem Kondensator zuströmende Kühlwasser läuft also nur in dem Maße ab, daß es im Fallrohr immer die

entsprechende Höhe behält. Angesaugte unkondensierte Wasserdämpfe werden hier kondensieren, andernfalls sie zu sehr unliebsamen Wasserschlägen, die zur Zerstörung der Rohrleitungen und auch der Pumpe führen können, Anlaß geben könnten.

Die besten Leistungen bei Flach- und Rundschiebersteuerungen werden erzielt durch die Kanten des Schiebers am Schlusse des Druckhubes, die die im schädlichen Raum zusammengepreßte Luft schnell auf die andere Kolbenseite leiten, so daß ein Spannungsausgleich dieser Luft mit der angesaugten Luft des anderen Zylinderteiles stattfindet. Es wird dadurch die Rückexpansion aus dem schädlichen Raum reduziert und der Wirkungsgrad der Vakuumpumpe erhöht. Außerhalb des Zylinders befindet sich das Rückschlagventil, das selbsttätig die Verbindung des Zylinders mit der Außenluft herstellt, wenn die Kompression den atmosphären Druck übersteigt. Die Schiebersteuerungen bei Vakuumpumpen besitzen stets Rückschlag-

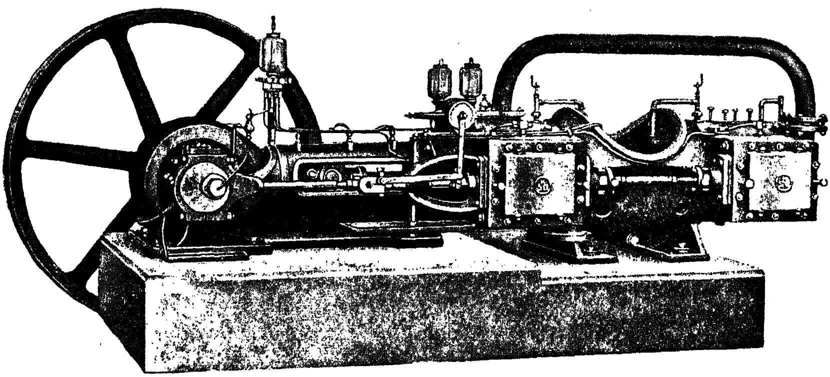


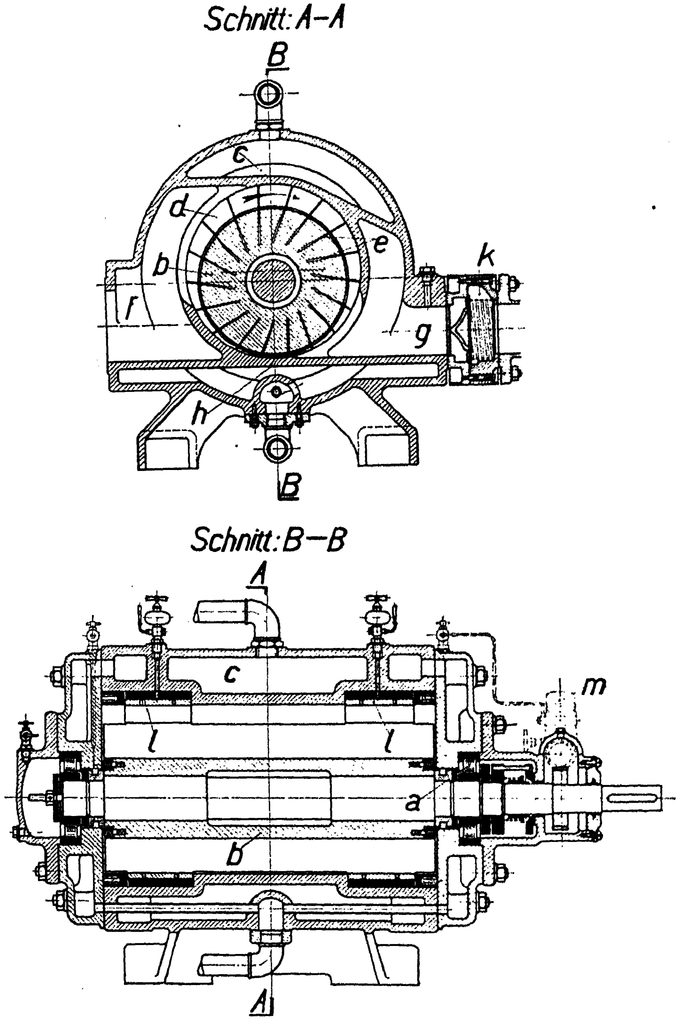
Fig. 12. Zweistufige Hochvakuum-Schieber-Luftpumpe.
(Klein, Schanzlin & Becker, Frankenthal, Pfalz.)

ventile auf dem Schieberrücken (bei Flachschiebern) oder außerhalb des Schiebers (bei Rundschiebern), so daß eine Ueberschreitung des Atmosphärendruckes nicht möglich ist (s. S. 39).

Wie die Kompressoren, können auch die Vakuumpumpen durch selbsttätige Ventile gesteuert werden, nur muß hier zum Oeffnen des Saugventils ein Spannungsunterschied vor und hinter dem Saugventil vorhanden sein. Die Ventilluftpumpen können daher nie ein so hohes Vakuum erreichen wie die Schieberluftpumpen.

Durch rotierende Apparate Luftverdünnung bzw. Druckluft zu erzeugen war früher nur durch Gebläse, das sind Schleuderapparate mit hintereinander geschalteten Schaufelrädern nach Art der Zentrifugalpumpen, möglich. Ein z. B. für Zwecke der Fettsäuredestillation genügendes Vakuum konnte auf diese Art nicht erzeugt werden. Jetzt werden jedoch rotierende Kompressoren (Fig. 13 u. 14) und Vakuumpumpen gebaut, die aus einer rotierenden, im wassergekühlten Gehäuse exzentrisch gelagerten Trommel, die in einzelne Zellen eingeteilt ist, bestehen. Die rotierende Trommel bildet mit der Gehäusewand

einen sichelförmigen Arbeitsraum, der in Zellen geteilt wird. Die durch den Saugkanal einströmende Luft füllt die Zellen, bis sie im oberen Totpunkt gegen den Saugkanal durch die als Steuerung wirkende Gehäusewandung abgeschlossen werden, wobei die Luft bei der weiteren Trommeldrehung durch Raumverringerung zusammengepreßt und durch den Druckkanal ausgestoßen wird. Im unteren Totpunkt dichtet die Trommel Druckseite gegen Saugseite genügend



a Rollenlager, b Trommel, c Pumpengehäuse, d Kompressionsraum, e freibeweglicher Kolben, f Saugkanal, g Druckkanal, h unterer Totpunkt, k Rückschlagventil, l Laufringe, m automatische Schmierpumpe.

Fig. 13. Einstufige rotierende Luftpumpe (Schnittzeichnung). (Klein, Schanzlin & Becker, Frankenthal, Pfalz.)

ab. Die Vorzüge der rotierenden Luftpumpen sind in der Möglichkeit der direkten Kupplung mit dem Elektromotor und in dem äußerst geringen Raumbedarf zu erblicken. Auch der Fortfall von Ventilen und steuernden Schiebern und die dadurch bedingte Einfachheit und

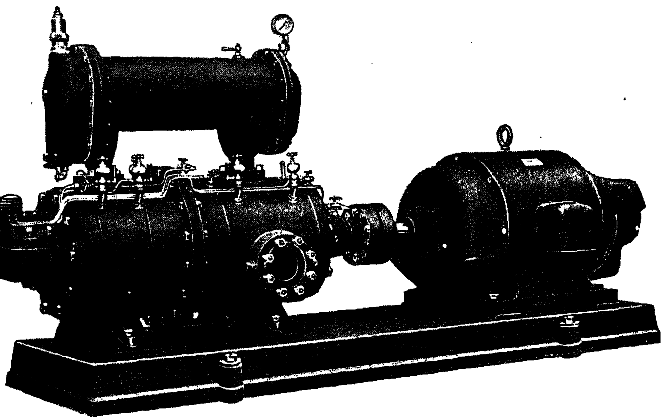
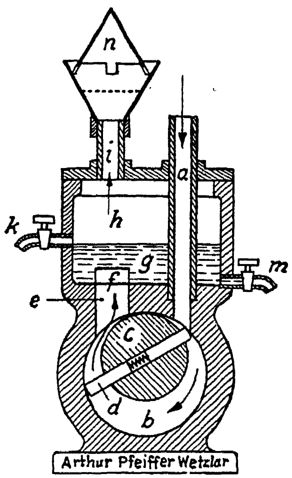


Fig. 14. Zweistufige rotierende Luftpumpe.
(Klein, Schanzlin & Becker, Frankenthal, Pfalz.)

Betriebssicherheit ist hervorhebenswert. Die rotierenden Luftpumpen leisten bei einstufiger Bauart bis zu 3 at Ueberdruck oder 94—96% Vakuum, zweistufige bis 7 at Ueberdruck oder 98—99% Vakuum.

Für die Fettsäuredestillation unter Hochvakuum (vgl. hierzu S. 216) werden Hochvakuumpumpen verschiedener Konstruktion, auch in Oel laufende rotierende Kapselluftpumpen — wie sie z. B. die Firma Arthur Pfeiffer in Wetzlar herstellt —, verwendet, die bis auf Bruchteile von mm Quecksilberdruck zu evakuieren gestatten, was allerdings praktisch keine Rolle für diesen Zweck spielt. Die in Oel



a Saugrohr, b Pumpenraum, c rotierender Kolben, d beweglicher Schieber, e Auspuffkanal, f Ventil, g Dichtungsflüssigkeit (Oel), h Auspuffraum, i Auspuffrohr, k—m Kondensatablaßhähne, n Oelfänger.

Fig. 15. Schema einer rotierenden Hochvakuum-Oel-Pumpe.

laufenden rotierenden Hochvakuumpumpen (Fig. 15) haben den Vorteil der geringen Abnutzung und des geringen Bedarfes an Wartung, doch birgt die Oelfüllung auch Nachteile gerade bei der Fettsäuredestillation und ähnlichen Zwecken.

d) Rührwerke.

Wie in der gesamten chemischen Industrie, gehören auch in der Fettindustrie, wenn nicht oder nur wenig lösliche Stoffe miteinander zur Reaktion gebracht werden sollen, die Rührmaschinen, Rührwerke, zu den recht häufig gebrauchten Apparaten. Der Bau der Rührapparate ist in weitestem Maße von deren Verwendungsgebiete abhängig, und gerade in der Fettsäure-Industrie muß sich z. B., ganz abgesehen vom Baustoff, ein Rührwerk vielleicht zur Vorreinigung und Bleichung von Neutralfett durchaus nicht als gebrauchsfähig für die Azidifizierung von Fettsäuren erweisen. Wenn auch selbstverständlich auf die richtige Bauart der Rührwerke und insbesondere auf eine wirklich intensive Mischung der in Betracht kommenden Stoffe unter Berücksichtigung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zu achten ist, so wird doch andererseits gerade bei diesen Apparaten mit der Patentierung von Neukonstruktionen und der Reklame recht viel Unfug getrieben. Die Rührwirkung eines richtig gebauten Propellerrührwerks wird meist ebenso gut sein, wie die irgendwelcher komplizierter und mit viel Reklame angepriesener Spezialkonstruktionen. So fehlerhaft es ist, einen Rührapparat von irgendeiner kleinen, nicht spezialisierten Maschinenfabrik so bauen zu lassen, daß an einer Welle einige Schaufeln oder Flacheisen willkürlich angebracht sind, die dann mit einer beliebigen Umdrehungszahl betrieben werden, so unrichtig ist es aber auch, ein möglichst kompliziert gebautes und durch möglichst viele Patente geschütztes Rührwerk zu verwenden, dessen „Vorteil" dann oft nur in der Ueberteuerung besteht.

Vergleichende Messungen der Rührwirkung verschiedener Rührwerkskonstruktionen werden fast niemals vorgenommen, obzwar das an sich durchaus keine Schwierigkeiten bereiten würde. Insbesondere bei den Apparaten von Maschinenfabriken, die besondere Leistungen ihrer patentierten Konstruktionen behaupten, sollten vergleichende Versuche oder Vorführungen verlangt werden. Sehr gute Anhaltspunkte für die Wirkung ergibt z. B. die Beobachtung der Sulfurationswirkung auf helle Oele, wie Rizinusöl. Um Rührwerke in ihrer Wirkung zu vergleichen kann man, da die vergleichende Prüfung für den Großbetrieb meist schwierig und kostspielig ist, mit kleinen Modellen das Auslangen finden, da gerade die Vergleichswirkung sich ohne weiteres auf große Verhältnisse übertragen läßt. Man nimmt zwei Gefäße mit gleichem Fassungsraum, deren eines mit einem gewöhnlichen, für den gedachten Zweck als hinreichend gut arbeitend erkannten Rührwerk versehen ist; das andere besitzt das in der richtigen Proportion gebaute zu prüfende Modell. In beide Gefäße wird die gleiche Menge des Oeles eingebracht und bei gleicher Temperatur in gleichen Zeit-

räumen und unter gleicher Kühleinrichtung die gleiche Menge Schwefelsäure gleicher Konzentration eingetragen. Die chemische Einwirkung der Schwefelsäure ist von der Intensität der Rührwirkung abhängig, d. h. die Säure wird bei geringerer Rührwirkung stärker auf das Oel einwirken und es dunkler färben, wobei auch die Temperatur höher steigt. Es ist das der bekannte, übliche Vorgang der Türkischrotölfabrikation. Ist dann nach einer bestimmten Einwirkungsdauer die Temperatur in beiden Gefäßen die gleiche und hat das sulfurierte Produkt die gleiche Farbe, so haben beide Konstruktionen die gleiche Rührwirkung hervorgebracht und sind gleichwertig. Ist das in dem einen erzeugte Produkt aber dunkler, wobei zwangsläufig auch die Temperatur höher gestiegen sein wird, so zeigt dieses die schlechtere Rührwirkung.

Es kann aber auch der Vergleich darauf bezogen werden, daß in beiden Fällen Einhaltung gleicher Temperatur gefordert und die Zugabe der Schwefelsäuremenge darauf eingestellt wird, so daß in dem einen Fall das Hinzufügen der zur Reaktion erforderlichen Säuremenge bis zur Beendigung des Prozesses in kürzerer, im anderen Falle in längerer Zeit erfolgt. Jenes Rührwerk, bei dem die Zugabe in kürzerer Zeit erfolgen kann, ist das günstigere. Ein zweites Moment ist dann noch die Farbe des Produktes, die aber bei gleicher Temperatur in jedem Falle direkt proportional der Zeitdauer sein wird.

Mit dem oben Dargelegten soll nicht gesagt sein, daß sämtliche Rührwerke, die von den üblichen Konstruktionen abweichen, keine besonderen Effekte erzielen. Recht gut z. B. wirken die Taifunrührwerke,[1]) wie auch mit den viel gebauten Dreikarührwerken[2]) gute Erfahrungen gemacht wurden, womit die Zahl der guten Konstruktionen selbstverständlich nicht erschöpft ist.

Sofern besondere Rührwerkskonstruktionen für einzelne bestimmte Zwecke in der Fettsäure-Industrie anzuwenden sind, wie etwa bei der Azidifizierung, sollen sie in dem betreffenden Abschnitt näher beschrieben werden. Für das allgemeine Studium der hierher gehörigen Fragen sei auf die Spezialliteratur hingewiesen.

Die übliche Einteilung der Rührwerke oder Mischapparate in mechanische und pneumatische ist nicht ganz kennzeichnend, denn auch die Rührung durch Gase oder Dämpfe ist eine mechanische; ein richtigeres Einteilungsprinzip wäre die Gruppierung in solche, bei denen die Rührwirkung durch in Umdrehung versetzte Maschinenelemente bewirkt wird, in solche, bei denen die Rührwirkung auf dem Durchströmen von Gas- oder Dampfblasen beruht, und solche, bei denen die Vermischung durch verschiedene Temperatur der einzelnen Schichten hervorgerufen wird, wie dies z. B. beim Spalten nach dem Twitchellverfahren der Fall ist.

[1]) Hergestellt von der Taifun-Apparatebau A.-G. Berlin. S. a. S. 59.

[2]) Hergestellt von der Firma Kühnle, Kopp & Kausch, A.-G. Frankenthal (Pfalz). S. a. S. 60.

e) Armaturen.

Den Absperrvorrichtungen an Gefäßen, Rohrleitungen und dergleichen, den Stopfbüchsen, Hähnen, Ventilen und Schiebern, ist in der Fettsäure-Industrie die größte Bedeutung beizumessen wegen des aggressiven Verhaltens der Fettsäuren gegenüber den für die Absperrvorrichtungen verwendeten Baustoffen. Diesbezüglich wird auf das Kapitel ‚Werkstoffe' verwiesen.

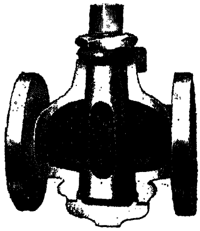


Fig. 16. Selbstdichtender Hahn.

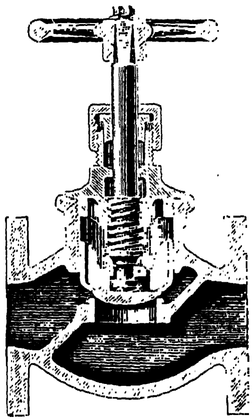


Fig. 17. Absperrventil.



Fig. 18. Absperrschieber.

Als Baustoff für diese Armaturen wird in erster Linie zinkfreie Bronze Bedeutung haben, die leichter zu bearbeiten und widerstandsfähiger ist als Aluminium, bis die in neuester Zeit gebrauchten V2A-Stähle billiger sein und mehr Eingang gefunden haben werden. Bleiarmaturen sind wegen der geringen mechanischen Widerstandsfähigkeit, Steinzeugarmaturen wegen der Bruchgefahr nicht erfreulich. Messing soll in einer richtig geleiteten Fettsäurefabrik bei Armaturen überhaupt nicht in Frage kommen, und stark siliziumhaltiger Spezialguß, der gegen Fettsäure beständig ist, ist so spröde, daß Hähne oft beim unvorsichtigen Anziehen der Küken springen, oder bei dem bei Arbeitern sehr beliebten Drehen schwer beweglicher Küken durch Hammerschläge auf die Schlüssel. Auch ist das Nacharbeiten gußeiserner Hähne in der eigenen Reparaturwerkstatt schwierig.

Soweit Verschlußvorrichtungen für bei gewöhnlicher Temperatur erstarrende Fettsäuren dienen, sind sie vorteilhaft mit Dampf heizbar eingerichtet.

Auch die besten Hähne oder Ventile aus Bronze werden besonders gegen heiße Fettsäuren in Gegenwart von Wasserdampf, wie dies z. B. bei den Autoklavenarmaturen der Fall ist, eine nur recht kurze Lebensdauer aufweisen und werden einer dauernden Erneuerung bzw. häufiger Instandhaltungsarbeiten bedürfen. Keinesfalls sollen aber im Fettsäurebetrieb die im Handel fertig erhältlichen Hähne und Ventile verwendet werden; es sollen stets Sonderanschaffungen sein. Durch Stichproben muß festgestellt werden, ob die Bronze zinkfrei ist, und schließlich muß jedes einzelne Stück auf Dichtigkeit geprüft werden. Man nimmt zweckmäßig nur Fabrikate renommierter Firmen.

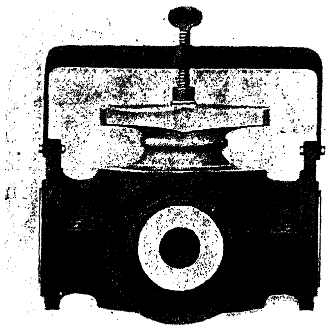


Fig. 19. Eisengepanzerter Dreiwegehahn aus Steinzeug. (Deutsche Ton- und Steinzeugwerke A.-G. Bln.-Charlottenburg.)

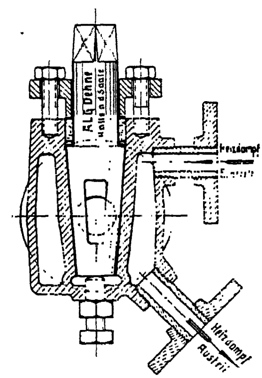


Fig. 20. Heizbarer Hahn.

Im allgemeinen wird man, wenn es die Kostenfrage ermöglicht, statt der Hähne Ventile oder Schieber verwenden, weil erfahrungsgemäß die Arbeiter Hähne trotz aller Abmahnungen mit einem Ruck öffnen, bei Ventilen und Schiebern aber die Freigabe des fließenden Gutes zwangsläufig nur nach und nach möglich ist. Auch werden die Küken einfacher Hähne oft so fest angezogen, daß sie im entscheidenden Augenblick gelegentlich festsitzen und erst gelockert werden müssen, ehe sie sich drehen lassen. Der entgegenstehende Nachteil ist allerdings wiederum der, daß ein durch irgend ein Ereignis bedingtes plötzliches Schließen einer Rohrleitung nur durch Hähne möglich ist, während das Schließen eines voll geöffneten Ventils immerhin solange dauern kann, daß ein Schaden durch Ueberfließen oder eine zu heftige Reaktion möglich ist.

Es gibt eine fast unübersehbare Zahl von Bauarten für Absperrorgane, wobei die grundlegenden Unterschiede zwischen H ä h n e n,

Ventilen und Schiebern oft weit ineinander greifen. Es wird dem Betriebschemiker nicht immer leicht sein, hier die richtige Konstruktion für den gewünschten Zweck zu wählen, denn die Kataloge der Armaturenfabriken und die Ankündigungsteile der Fachzeitschriften bringen dauernd Neues und für besondere Zwecke Bestimmtes. Als grundsätzliche Kennzeichnung diene dem jungen Betriebschemiker unserer Industrie, daß Hähne Absperrorgane sind, bei welchen die Rohrteile durch das Küken getrennt sind, einem vorwiegend zylindrischen Körper, der senkrecht zur Strömung steht und ohne Ortsveränderung um seine Achse drehbar ist. Der Abschluß wird dadurch gebildet, daß das Küken, das bei einer bestimmten Stellung mit einer Durchbohrung den Durchgang freigibt, bei einer Drehung um seine Achse mit seinem vollen Teil den Durchgang versperrt. Bei den Ventilen wird grundsätzlich der Verschluß durch einen an einer Spindel senkrecht zu dieser angebrachten Teller (den Kegel) gebildet, der durch Drehen der Spindel auf eine im Ventil befindliche Oeffnung (den Sitz) beim Schließen senkrecht aufgesetzt, beim Oeffnen in gleicher Weise abgehoben wird. Die Schieber unterscheiden sich von der Bauart der Ventile dadurch, daß das Verschlußstück in der Richtung der Spindel an dieser angebracht ist und sich in der Richtung der Spindel parallel zu der abzuschließenden oder freizugebenden Oeffnung dicht an ihr gleitend verschiebt. Schieber und Hähne bilden Verschlüsse in der Stromrichtung, Ventile bedingen eine Aenderung der Stromrichtung.

Die Grundformen von Hahn, Ventil und Schieber werden durch die Fig. 16, 17 und 18 dargestellt.

Ein weiteres Eingehen auf Sonderkonstruktionen kann mit dem Zweck und dem Umfang dieses Buches nicht in Einklang gebracht werden, so wichtig und wissenswert das auch für den Betriebschemiker sein mag. Gerade dieses Gebiet ist aber durch die Kataloge und allbekannten Werbedruckschriften der Armaturenfabriken leicht zugänglich.

B. Herstellung von Fettsäuren durch Spaltung von Neutralfetten.

Vorbereitung der Neutralfette für die Spaltung.

Das Bestreben bei der Fettsäurefabrikation geht dahin, möglichst reine und hellfarbige Fettsäuren zu erhalten; es ist daher selbstverständlich, daß das zur Spaltung gelangende Neutralfett möglichst nur aus Fettsäureglyzeriden bestehen soll, und daß es von den natürlichen Beimengungen, in erster Linie Schleimstoffen, Eiweiß-, Leimsubstanzen und dgl., sowie Verunreinigungen, wie Schmutz, Seifen usw., für viele Zwecke aber auch von Farbstoffen soweit als möglich befreit worden ist. Die primitivste Art der Vorreinigung, die Be-

freiung von den gröbsten mechanischen Verunreinigungen, geschieht schon beim Ausblasen der Fässer, wobei das geschmolzene Fett durch mehr oder minder grobe Siebe hindurchgeht.

Man teilt die Verunreinigungen in Sink-, Schwebe- und Schwimmstoffe, je nachdem, ob sie sich im Laufe der Zeit bei ruhigem Stehen zu Boden senken, in dem Fett schweben bleiben oder an die Oberfläche steigen. Eine genaue, scharfe Grenze läßt sich hier wie bei fast allen Einteilungen von Zuständen, Erscheinungen und Arbeiten in der Chemie natürlich nicht ziehen, zumal auch die eine Art von Stoffen in die andere übergeführt werden kann, wie etwa Schwebestoffe sich durch Koagulation beim Erhitzen usw. zum Absetzen nach oben oder unten (Sedimentation) bringen lassen.

In vielen Fällen wird man beim Absetzen in den Klärbehältern das Fett nicht durch offenen Dampf zum lebhaften Kochen bringen, sondern es nur allmählich schmelzen bzw. erwärmen, am besten, indem man die auf dem Boden des Behälters befindliche indirekte Dampfschlange mit Wasser bedeckt, so daß das Fett nur mit dem heißen oder eben schwach siedenden Wasser in Berührung kommt. Die Schwimmstoffe bilden dann auf der Oberfläche einen Schaum, der leicht abgeschöpft werden kann, die Sinkstoffe gehen in dem Absatzbehälter zu Boden oder sammeln sich an der Trennungsfläche zwischen Wasser und Fett.

Die größten Schwierigkeiten bereiten die Schwebestoffe, die sogar in einzelnen seltenen Fällen, in denen auf besonders sorgfältige Arbeit Wert gelegt werden muß, nur durch Filtration entfernt werden können. Erleichtert werden kann die Filtration durch Verrühren mit anderen Stoffen, z. B. Bleicherde oder dergleichen, die dann auch die sonst durch das Filter hindurchgehenden, feinverteilten Stoffe infolge Adsorption lose an größere Komplexe binden und damit leichter filtrierbar machen.

Abgesehen von der gelegentlichen Filtration kommen vorsichtige Klärmethoden, wie sie in der Speisefettindustrie zum vollständigen Blankmachen der Oele verwendet werden, für die Fettsäure-Industrie, wo es sich nur um technische Zwecke handelt, nicht in Frage. Es wäre aber trotzdem verkehrt, gerade der Vorreinigung zu wenig Aufmerksamkeit zu schenken, denn diese Mühe macht sich durch erleichterte Arbeit, insbesondere durch Vermeidung der gefürchteten Emulsionen bei der Spaltung, und durch bessere Qualität der Fettsäure, durch günstigere Bedingungen bei einer eventuellen Destillation, aber auch wegen der — uns hier nicht interessierenden — qualitativ und quantitativ besseren Glyzerinausbeute bezahlt.

Im allgemeinen ist die Art der Vorreinigung für die drei Spaltungsarten: Druckspaltung, Reaktivspaltung und enzymatische Spaltung im wesentlichen die gleiche; wenn auch eine nicht besonders sorgfältige Vorreinigung vor dem Autoklavenspaltprozeß, besonders bei der Hochdruckspaltung mit reinem Wasser, keine so merkbare Wirkung zeigt, wie bei den anderen Prozessen, bei denen leichter untrennbare Emulsionen auftreten können, so soll sie doch auch beim Autoklavenverfahren nicht vernachlässigt werden.

Die üblichste Art der Vorreinigung ist die Behandlung der erwärmten Neutralfette mit Schwefelsäure. Zur Reinigung mit Schwefelsäure versetzt man das erwärmte Fett mit 1 bis 2% Schwefelsäure von 60° Bé und läßt einige Zeit kräftig aufkochen. Es empfiehlt sich, die Behandlung mit Schwefelsäure bei stark verunreinigten Fetten erst dann vorzunehmen, wenn die beim bloßen Erwärmen und schwachen Aufkochen über Wasser abscheidbaren Schmutzteile bereits entfernt sind. Das Bestreben muß nämlich dahin gehen, soweit als möglich Schleimstoffe bereits ohne Zuhilfenahme von Schwefelsäure zu entfernen; denn abgesehen davon, daß ein Teil der Schwefelsäure unnütz zu deren Koagulierung und Verkohlung verbraucht wird, schädigen die im Fett verbleibenden Kohlenstoffteilchen die Farbe, und dort, wo sie sich beim Vorhandensein größerer Mengen als Schlamm absetzen, enthalten sie proportional ihrer Menge größere Anteile von Neutralfett, das damit verloren geht.

Nach dem Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure, das stets mit offenem Dampf vor sich geht, wird das Säurewasser mit den abgeschiedenen Verunreinigungen vorsichtig abgelassen und das Fett mit Wasser ein- oder zweimal zur vollständigen Entfernung der Mineralsäure nachgewaschen. Wenn gelegentlich in Büchern vorgeschlagen wird, das Auswaschen mit Luftgebläse vorzunehmen, so stammt dieser Vorschlag noch aus früheren Zeiten, da man an die Bildung von Oxyfettsäuren (genauer: oxydierten Fettsäuren) nicht dachte, die für die Weiterverarbeitung auf verwertbare Fettsäuren bekanntlich nicht nur wertlos sind, sondern auch störend wirken. Sie gehen bei der Verarbeitung zu Seifen in die Unterlauge und nehmen auch einen Teil der sonst beim Aussalzen im Kern verbleibenden Seifen mit sich, oder aber sie bleiben zum Teil in der Seife und stören dort im Laufe der Zeit durch Geruch und Farbe. Bei einer späteren Destillation der Fettsäuren verursachen sie eine Vermehrung des Pechs (Goudrons), weil sie nicht destillieren. In Unkenntnis oder Nichtbeachtung des Entstehens und des Verhaltens der sogenannten Oxyfettsäuren war man sogar früher der Ansicht, auch bei der Azidifizierung von Neutralfetten und Fettsäuren mit Luftgebläse arbeiten zu dürfen, worauf wir später noch zurückkommen werden. Wenn auch bei der geschilderten Vorreinigung des Neutralfettes mit sechziggrädiger Schwefelsäure eine Bildung von Sulfofettsäuren mit nachfolgender Entstehung von Oxystearinsäure nicht in Betracht kommt, so kann doch in einzelnen Fällen aus den ungesättigten Fettsäuren, z. B. der in der Praxis immer anwesenden Oelsäure, durch einfache Addition von Luftsauerstoff in geringer Menge Oxyfettsäure (oxydierte Fettsäure) sich bilden, wie dies bekanntlich beabsichtigt beim „Blasen“ von geeigneten Oelen (Rüböl, Leinöl, Tran, Rizinusöl) stattfindet.

Diese Menge Oxyfettsäure ist bei der kurzen Einwirkung des Luftsauerstoffs während des Rührens nur ganz gering; es sollen jedoch auch Bruchteile von Fett nicht zwecklos zerstört werden. Auch besteht bei Vorhandensein der Einrichtung immer die Gefahr, daß ein Arbeiter aus irgend einem Grunde das Luftgebläse längere Zeit

in Gang läßt, und dann wird die Sauerstoffaufnahme, besonders z. B. bei Tranen, schon erheblicher sein.

Im allgemeinen wird man bei der Schwefelsäurevorreinigung mit der Rührwirkung des einströmenden Dampfes sein Auslangen finden, und nur in besonderen Fällen, z. B. bei der Vorreinigung von Tranen, empfiehlt sich die Verwendung von mechanischen Rührwerken, wobei man dann auch meist nur fünfziggrädige Schwefelsäure benützt, weil eine Verdünnung durch Kondenswasser nicht stattfindet.

Die gründlichste Art der Vorreinigung der Fette und Oele, sofern es sich nicht um ganz besonders minderwertige Abfallfette oder um sehr verunreinigte handelt, wäre ihre Behandlung mit Bleicherde, bei der neben der Reinigung gleichzeitig eine Bleichung vorgenommen wird. In vielen Fällen kann man auch die Wirkung der Schwefelsäure mit jener der Bleicherde kombinieren, und zwar entweder in einem einzigen oder in aufeinander folgenden Arbeitsgängen. Die Bleichung von Neutralfetten in der Fettsäurefabrikation kommt natürlich nur dort in Frage, wo es sich um die Herstellung von Saponifikatfettsäuren, in erster Linie für die Stearin- und Oleinfabrikation, handelt; beim Destillationsbetrieb berücksichtigt man die Farbe des Neutralfettes weniger oder gar nicht.

Knochenfette und Talg werden allerdings auch zur Herstellung heller Saponifikatfettsäuren meist in altbekannter Weise mit Bichromat und Schwefelsäure gebleicht. Ueber die Bleichung der Neutralfette findet man Ausführlicheres in den bekannten Handbüchern der Oele und Fette, z. B. Ubbelohde Bd. I, 2. Aufl., S. 721 ff.

Die minderwertigsten Abfallfette, minderwertige Extraktionsfette, Soapstocks, auch solche mit viel unverseifbaren Bestandteilen und mit viel Oxyfettsäuren, bei denen jede andere Art der Reinigung versagt, werden mit Lauge verseift, und die gebildete Seife wird dann mit Schwefelsäure verrührt, eventuell nach vorherigem Aussalzen. Der Vorgang kann erforderlichenfalls wiederholt werden. Es dürfte das auch das einzige Reinigungsverfahren sein, bei dem die Oxyfettsäuren zum allergrößten Teil aus der erhaltenen Fettsäure entfernt werden, weil sie in die Unterlauge gehen. Es handelt sich hier allerdings weniger um eine Vorreinigung des Fettes vor der Spaltung, sondern um die Spaltung selbst unter gleichzeitiger gründlichster Reinigung der erhaltenen Fettsäure. Deshalb soll das Verfahren an anderer Stelle noch näher besprochen werden.

Die *Desodorierung* der Rohmaterialien zum Zwecke der Herstellung von Fettsäuren, die nicht mehr den Eigengeruch des Ausgangsproduktes haben sollen, z. B. von schlechtem Talg, Tran, Knochenfett usw., wird in erster Linie bei der Herstellung von Saponifikatfettsäuren vorgenommen; bei der Herstellung von Destillatfettsäuren ist eine besondere Desodorierung des Neutralfettes im allgemeinen nicht nötig, weil durch die Destillation an sich oder durch geeignete Maßnahmen, welche während des Destillationsvorganges eingehalten werden müssen, die Geruchsstoffe zerstört oder aus der destillierenden Fettsäure ausgeschieden werden. Eine besondere Desodorierung von Fettstoffen vor der Destillation kommt praktisch

nur für Trane in Frage und wird gelegentlich der Beschreibung des Destillationsvorganges behandelt werden.

Eine Entfernung von Geruchsstoffen findet auch während der Spaltvorgänge statt, und zwar der Reihenfolge nach am stärksten bei der Säurespaltung, dann bei der Autoklaven- und Twitchellspaltung. Die vollständige Zerstörung der Geruchsstoffe erfolgt bei der Spaltung durch konzentrierte Schwefelsäure, doch dient diese Spaltungsart nicht zur Erzeugung von Saponifikatfettsäure. Ein mehrstündiges Abblasen von hochgespanntem Wasserdampf beim Autoklavenverfahren treibt ebenfalls einen Teil der Geruchsstoffe aus Fetten ab, was ja zu den bekannten Geruchsbelästigungen in den Autoklavenbetrieben führt. Durch das Reaktivverfahren, das nur eine Erwärmung der Fettstoffe auf etwa 100° und ein ganz langsames Durchdringen der Masse mit Dampf bedingt, wird ein Abtreiben der Riechstoffe nicht oder in nur geringem Maße erfolgen, während das fermentative Spaltverfahren, bei dem das Neutralfett unter größter Schonung gespalten wird, auch in keiner Weise bezüglich des Geruches veredelnd wirkt; vielmehr kommen nach diesem Verfahren, wie später ausführlicher geschildert werden wird, von vornherein nur die reinsten und hochwertigsten Fette zur Behandlung.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch durch die Hydrogenierung — auch Oelhärtung genannt — von Oelen eine desodorierende Wirkung stattfindet, da die z. B. bei Tranen hauptsächlich den üblen Geruch verursachenden hochungesättigten Fettsäuren, wie etwa die Clupanodonsäure, bei diesem Vorgang durch die Wasserstoffanlagerung und die damit stattfindende Ueberführung in stärker gesättigte Fettsäuren, in geruchlose Produkte verwandelt werden. Es hat dies hier allerdings insofern nur theoretische Bedeutung, als die Härtung von Fettsäuren, obwohl an sich möglich, betriebsmäßig nicht durchgeführt wird.

Wohl aber werden flüssige Neutralfette oder solche mit niedrigem Schmelzpunkt, bevor sie für Zwecke der Stearinindustrie gespalten werden, in manchen ausländischen Stearinfabriken gehärtet. Besonders sind das Trane, deren Fettsäuren aus den Härtungsprodukten zu zehn und mehr Prozenten erstklassigem Stearin zugesetzt werden kann.

Die Desodorierung stark übelriechender Fette vor der Spaltung geschieht am vorteilhaftesten durch Abblasen mit Dampf bei entsprechender Temperatur. Eine Unzahl derartiger Verfahren sind beschrieben und patentiert worden. Es sei diesbezüglich auf größere Werke, z. B. Ubbelohde, Handbuch der Fette und Oele, Bd. I, 2. Aufl., S. 739 ff. verwiesen.

1. Säureverfahren.

Wenn im vorhergehenden von der Vorreinigung der Fette, insbesondere mit Schwefelsäure, für die Spaltung gesprochen worden ist, so bezog sich das naturgemäß nicht auf die Säurespaltung. Schleim-

stoffe, Schwebeteilchen und dgl., die bei den anderen Spaltverfahren störend wirken, werden durch die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure zerstört, so daß im allgemeinen eine besondere Vorreinigung von Fetten zur saueren Spaltung nicht erforderlich ist. Andererseits aber werden die Verluste durch Verkohlung und Teerbildung aus dem Neutralfett bei der Säurespaltung um so größer sein, je größer die Menge von durch Schwefelsäure angreifbaren Verunreinigungen im Fette war. Praktisch kommt dieser Umstand indes nicht zur Auswirkung, denn schon seit Jahrzehnten wird die Säurespaltung bei der Verarbeitung minderwertiger Fettstoffe nicht mehr angewendet. Es sind ausschließlich noch einige, wenn auch recht bedeutende Stearinfabriken im Auslande, die an ihrem seit fünfzig und mehr Jahren geübten Verfahren zur Herstellung von Destillatstearin festhalten, dafür aber möglichst reine Fette, in erster Linie Palmöl und gute Talge verarbeiten.

Beginn und Werdegang des Säureverfahrens sind bereits im historischen Teil dieses Buches geschildert worden, und es soll daher an dieser Stelle nur die praktische Durchführung besprochen werden. Der erste Apparat, den de Milly zur Schwefelsäurespaltung verwendete, ist in Fig. 21 abgebildet.

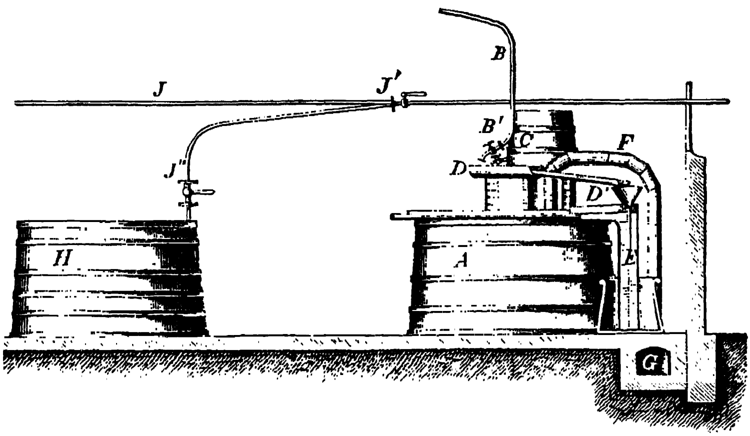


Fig. 21. Apparat zur Schwefelsäurespaltung nach de Milly.

de Milly ging von dem Standpunkt aus, daß das Fett mit der konzentrierten Schwefelsäure nur ganz kurze Zeit in Berührung bleiben soll, unterließ es aber, für eine innige Mischung der beiden Stoffe zu sorgen, was zu größeren Zerstörungen der Fettsubstanz führen mußte.

Die Arbeitsweise mit seiner Apparatur war die folgende:[1])

Das durch das Rohr B aus dem höherstehenden Fettbehälter durch den Hahn B′ in die hölzerne Rinne D fließende Fett mischt sich in der mit Blei ausgelegten Rinne mit der aus dem Schwefseläurebehälter C kommen-

[1]) Les produits chimiques, Paris 1878, S. 130.

den konzentrierten Schwefelsäure in einem durch die Hahnstellung regulierbaren Verhältnis, das von de Milly noch mit 15% Schwefelsäure angenommen wurde. Die Fettschwefelsäuremischung gelangte durch den Trichter D′ auf den Boden des zylindrischen Bleigefäßes E, stieg in diesem hoch und floß in den mit Blei ausgekleideten und mit Wasser gefüllten Holzbottich A. Hier wurde durch Auskochen mit Dampf die Zersetzung der sulfurierten Produkte vorgenommen.

Zufriedenstellende Resultate bei der Schwefelsäurespaltung wurden auch mit dem ganz primitiven, doppelten Rührwerk mit Stampfbewegung erhalten, wie es in Fig. 22 abgebildet ist.

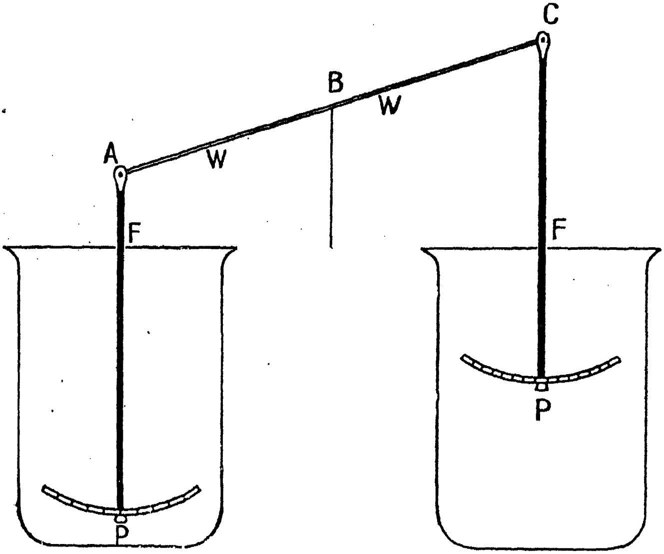


Fig. 22. Krückwerk mit Stampfbewegung.

Die Behälter bestehen aus mit Blei verkleidetem Holz, die Rührscheiben aus gelochten Gußeisenplatten. Die Wirkungsweise des Apparates, der auch heute noch in manchen Stearinfabriken verwendet wird, ist ohne weiteres aus der Zeichnung ersichtlich. In einem derartigen Krückwerk können nur reine Fettstoffe der Schwefelsäurebehandlung unterzogen werden, die nicht zu viel Säureteer liefern, weil das Absetzen und Ablassen größerer Mengen von Säurepech unreiner Fette Schwierigkeiten bereiten würde.

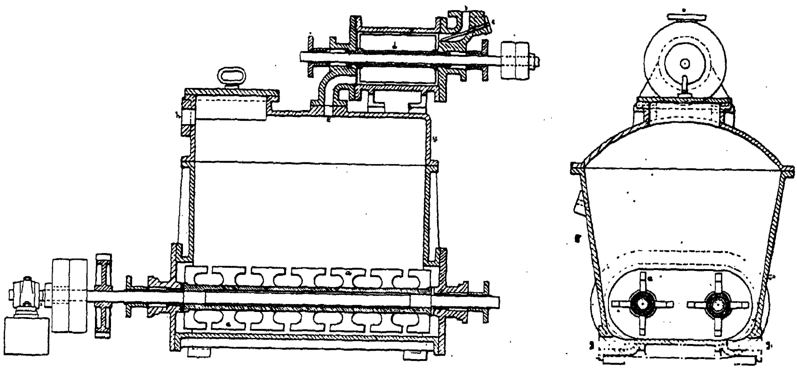
Die Azidifikationsapparate haben verschiedene Konstruktionen durchlaufen, die teils auf einander ganz entgegengesetzten Grundsätzen beruhten, teils sogar auf irrigen Auffassungen der chemischen Vorgänge.

Der Azidifikator von Droux[1]) besteht aus einem liegenden, gußeisernen Zylinder mit einem auf der horizontalen Welle montierten Flügelrührwerk, in welches Neutralfett und Schwefelsäure durch die seitlichen

[1]) Vgl. Lewkowitsch, Chem. Technologie und Analyse der Fette, Braunschweig 1905, Bd. II, S. 625.

Stutzen eines zum Abzug der entwickelten Dämpfe dienenden Rohres eingebracht werden; das Reaktionsprodukt wird durch den Bodenhahn abgelassen.

Aehnlich, aber in seiner Wirkungsweise besser und in der Bauart komplizierter ist der Sulfurationsapparat nach Engelhardt, der in Deutschland von Volkmar Hänig & Co., Dresden-Heidenau, hergestellt wird.



a Rührflügel, b Fettzufluß, c Schwefelsäurezufluß, d Vormischer, g Ablaßstutzen.

Fig. 23. Azidifikator nach Engelhardt.

Er besteht aus einem kofferförmigen, gußeisernen Gefäß, in dessen Unterteil zwei horizontale, durch Stopfbüchsen geführte Wellen gelagert sind. An den Wellen sind Rührflügel derart gegeneinander versetzt angebracht, daß sie bei der durch ein Rädervorgelege veranlaßten entgegengesetzten Drehung der Wellen ineinander greifen und so eine intensive Mischung des Apparateinhalts verursachen. Der Deckel des Apparates trägt ein Dunstableitungsrohr, welches in die Geruchsvernichtungsanlage führt, ein Mannloch und einen Mischaufsatz, in welchen durch getrennte Rohrleitungen die zu behandelnde Fettsäure und die erforderliche Schwefelsäure gleichzeitig zugeführt und durch ein intensives Rührwerk miteinander emulgiert werden. Der Apparat ist mit Thermometer und Ablaßstutzen versehen. Die Mischung in dem Apparat ist eine sehr vollkommene; nachteilig wirkt jedoch, daß die Reibung in den vier Stopfbüchsen bei festem Anziehen ziemliche Kraft erfordert, bei losem Anziehen aber Fettsäure durchtritt, was abgesehen von der unsauberen Leckage zu einem fast unüberwindbaren Festkleben der Wellen in den Stopfbüchsen bei Betriebsunterbrechungen führt. Die komplizierte Bauart und Behandlungsweise hat in recht vielen Fällen trotz der günstigen Wirkungsweise dazu geführt, diese Azidifikatoren durch andere einfachere zu ersetzen.

Ein den Agitatoren der Petroleumindustrie nachgebildeter Apparat ist seinerzeit für die Azidifizierung der Fettsäuren von Béla

L a c h[1]) beschrieben worden. Der in Fig. 24 dargestellte Azidifikator kann als Musterbeispiel einer Konstruktion dienen, die dem beabsichtigten Zwecke in der sinnwidrigsten Weise zuwiderläuft. Trotzdem ist seine Abbildung und Beschreibung kritiklos in andere Monographien und Handbücher übergegangen.

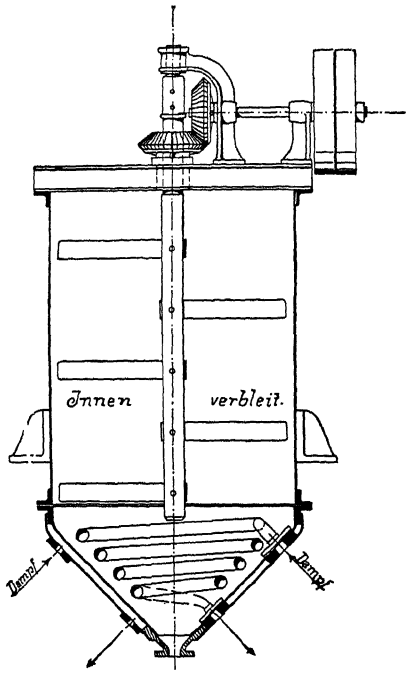


Fig. 24. Fehlerhaft konstruierter Azidifikator nach Lach.

Der Apparat soll aus einem hohen, zylindrischen, verbleiten Eisengefäß mit Spitzboden bestehen, in dessen zylindrischen Teil eine mit horizontalen Rührarmen versehene Welle angebracht ist. Im konischen Teil befindet sich eine indirekte Dampfschlange, an der tiefsten Stelle ein Kreuzstück als Ablaß, dessen drei freie Stutzen zum Ablassen von Säureasphalt, von Fettsäure und zum Einblasen von Druckluft dienen. Die Schwefelsäure soll durch ein im Deckel befindliches Regenrohr zufließen. Die Anordnung der Rührarme ist durchaus nicht zur Erzeugung einer entsprechend innigen Mischung von Fett und Schwefelsäure geeignet und die indirekte Heizschlange am Boden kann nur als Fangvorrichtung für den Säureteer angesehen werden. Die indirekte Dampfschlange wie auch der Dampfmantel im Spitzboden sind natürlich völlig unnötig, denn der Sulfurationsvorgang ist eine exothermische Reaktion und es könnte sich höchstens darum handeln, eine zu hoch steigende Temperatur, insbesondere bei der Sulfuration stark ungesättigter Fettsäuren, durch Kühlung zu drosseln, niemals aber darum, durch Heizung beim Sulfieren noch Wärme zuzuführen. Den grundlegendsten Fehler machte aber L a c h , abgesehen von der Konstruktion der Rührer, wenn er eine Vorrichtung zum Einblasen von Preßluft vorsah und bei der Anwendung zur Unterstützung der Rührwirkung ein Durchblasen von Luft durch die Masse vorschrieb. Er ging von der falschen Ansicht aus, daß die Gegenwart von Luft die Wirkung der Schwefelsäure kräftig unterstütze. Allerdings lehnte er sich damit an eine damals allgemein verbreitete Ansicht an, die von einem Autor ohne weitere Ueberlegung auf den anderen überging.

Auch H e f t e r[2]) war der Ansicht, daß das Durchmischen bei der Schwefelsäurespaltung sowohl durch mechanische Rührwerke als auch durch komprimierte Luft besorgt werden könne. In gleicher Weise ist im Handbuch der Fette und Oele von U b b e l o h d e[3])

---

[1]) Bela L a c h , Die Stearinfabrikation, Leipzig 1908, S. 67.
[2]) H e f t e r , Technologie der Fette und Oele, III. Bd., S. 614.
[3]) Handbuch der Fette und Oele, III. Bd., 2. Aufl., S. 202.

die Ansicht wiedergegeben, daß die Einwirkung der Schwefelsäure auf Fettsäuren unter gleichzeitiger Behandlung mit Luft den Vorteil einer bedeutend größeren Ausbeute an festen Fettsäuren durch Bildung größerer Mengen von Oxysäuren, allerdings auf Kosten der Gesamtausbeute an Fettsäuren ergebe, da ein Teil derselben durch die stark oxydierende Wirkung der Schwefelsäure in Gegenwart des Luftsauerstoffs zerstört werde. Zur Stützung dieser Ansicht wird die daselbst Seite 204 wiedergegebene Tabelle gebracht, die aber geradezu dazu angetan scheint, die oben kritisierte Ansicht zu widerlegen, ganz abgesehen davon, daß die Erklärung nicht in Einklang mit dem heutigen Stand der Kenntnisse über den Sulfurationsvorgang zu bringen ist.

Tabelle 3.
Einfluß des Rührens mit Gasen und mechanischen Rührwerken auf das Azidifikationsprodukt nach Rosauer.
(Ubbelohde, 2. Aufl., Bd. III S. 204.)

		Erstarrungspunkt	Gesamtausbeute an Fettsäuren %	Jodzahl	Oelsäure %	Oelsäureabnahme um %	Azetylzahl	Konstante Aetherzahl	Stearolakton %	Azetylzahl des Laktons	Oxysäuren %	Gondron
Vor der Behandlung		42,50°	—	50,60	56,18	—	—	—	—	—	—	—
Nach der Behandlung unter Rühren mit	Kohlensäure	42,50°	100	35,32	39,21	16,97	33,05	5,38	2,71	5,36	15,12	Wenig, weich größtenteils in Kalilauge löslich
	Luft	43,00°	98	30,00	33,31	22,87	37,46	6,53	3,29	6,50	16,95	Ziemlich viel, zäh, nach dem Lösen in Kalilauge ziemlich viel Kohlerückstand
	trockener, vorgewärmter Luft	43,25°	96	29,51	32,76	23,42	35,95	7,01	3,53	6,97	15,51	Sehr viel, hart, körnig, nach dem Lösen in Kalilauge sehr viel kohliger Rückstand
	Rührwerk	42,95°	101	30,37	33,72	22,46	43,90	6,59	3,32	6,56	20,73	Wenig, weich, größtenteils in Kalilauge löslich

Das Gegenteil dessen, was behauptet wird, läßt sich aus dieser Tabelle herauslesen: die Menge der Oxysäuren ist am größten bei der Anwendung des Rührwerks, da bei diesem die Sulfuration am stärksten ist; dagegen zeigt die fast gleiche Menge der Oxysäuren beim Durchblasen mit Luft oder dem indifferenten Gas, dem Kohlendioxyd, daß es in Wirklichkeit nur auf die — in diesem Falle geringere — Rührwirkung, nicht aber auf eine „Unterstützung“ der

Oxydationswirkung durch den Luftsauerstoff ankommt. Dieser macht sich vielmehr nur in unerwünschter Weise durch Laktonbildung bemerkbar, die im Falle des recht weitgehenden Sauerstoffausschlusses durch Kohlendioxyd am geringsten, bei Luftrührung am größten, aber auch beim Rührwerk, welches immer Luft mit einarbeitet, noch recht beträchtlich ist. Es wurde eben bei der Aufstellung der als irrig bezeichneten Ansicht an den Unterschied zwischen den wirklichen Oxyfettsäuren (Oxystearinsäure usw.) und den oxydierten Fettsäuren nicht gedacht, von denen die letzteren deshalb unerwünscht sind, weil sie die auf S. 50 bereits erwähnten unangenehmen Eigenschaften besitzen, während die echten Oxysäuren bei der Destillation teils als solche, teils als Isoölsäure ins Destillat gelangen.

Bei der Ausführung der Säurespaltung werden 3 bis 5% Schwefelsäure von 66° Bé verwendet; wie bereits erwähnt, muß für intensive Rührung Sorge getragen werden. Das Fett, das bei Beginn der Reaktion auf ca. 100° vorgewärmt ist, wird sich auf 110 bis 120° erwärmen, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur auf keinen Fall über 120° steigt, weil sonst zu starke Verkohlung des Neutralfettes eintritt; unter 110° ist die Einwirkung der Schwefelsäure, d. h. die Bildung von Sulfofettsäure eine zu langsame. Sollte die Temperatur über 120° zu steigen drohen, so muß mit dem Zusatz von Schwefelsäure gewartet werden. Bei Verarbeitung der Glyzeride gesättigter Fettsäuren, wie sie für die Stearinindustrie hauptsächlich in Frage kommen, ist eine starke Wärmeentwicklung nicht zu befürchten, so daß die Schwefelsäure ziemlich rasch bei entsprechend intensiver Rührung zugegeben werden kann.

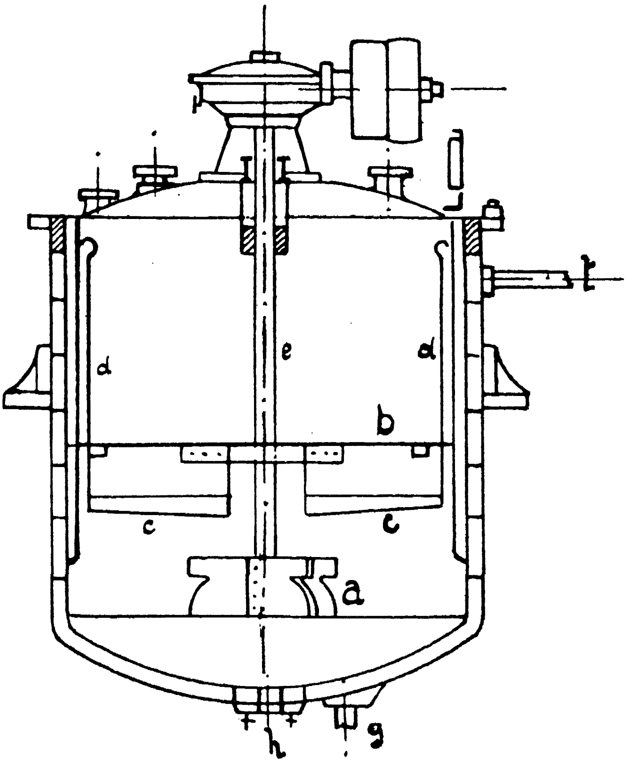
Das Neutralfett färbt sich während des Zulaufes der Schwefelsäure graublau, dann dunkelviolett bis schwarz; die Beendigung der Reaktion ist daran zu erkennen, daß ein Tropfen des herausgenommenen Fettes auf einer Glasplatte strahlenförmig erstarrt; bei manchen Fetten werden auch Kohleflocken im Tropfen sichtbar.

Aus dem Säuerungsgefäß läßt man die stark sauere Masse in einen unterhalb befindlichen, verbleiten, dicht verschlossenen Behälter fließen, am besten einen, der mit Spitzboden versehen ist. Die Masse wird hier mit Wasser durch offenen Dampf aufgekocht, das Wasser nach dem Absetzen abgelassen und dann die Waschung entweder im gleichen Gefäß vorgenommen und so oft wiederholt, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert, oder die Masse wird nach der ersten Waschung, der sogenannten „saueren Wäsche", in einen anderen Behälter abgelassen und hier noch ein- bis zweimal mit Wasser nachgewaschen („süße Wäsche").

Der bei der Azidifizierung gebildete Säureteer wird je nach seiner Art und Menge, die vom verarbeiteten Fett abhängig ist und je nach der Bauart des Azidifikators entweder aus diesem in einen besonderen Behälter abgelassen, oder er gelangt zusammen mit der Fettsäure in das unterhalb des Azidifikators befindliche Zersetzungsgefäß und scheidet sich hier beim Aufkochen der Masse mit Wasser ab. Nach dem Ablassen der Fettsäure in das nächste Waschgefäß

wird der Teer aus dem Zersetzungsgefäß entfernt, sofern er flüssig ist, durch einen besonderen Hahn; wenn das bei einzelnen Fetten nicht möglich ist, von Hand aus. Bei den guten, somit für die Stearinfabrikation in erster Linie in Frage kommenden Fetten ist die Bildung von Säureteer bei richtig geleiteter Azidifizierung ganz minimal.

Aus der überaus großen Zahl der angepriesenen „Intensiv-Rührvorrichtungen“ seien beispielsweise zwei Konstruktionen erwähnt und in den Fig. 25—28 dargestellt, mit denen in der Praxis der Azi-



a Rührflügel, b Strombrecher, c bewegliche Strombrecher, d Aufhängevorrichtung, e Rührwelle, f Dampfeintritt in den Mantel, g Kondenswasserabfluß, h Ablaßstutzen.

Fig. 25. Taifun-Rührwerk. (Taifun-Apparatebau-A.-G. in Berlin.)

difizierung zufriedenstellend gearbeitet worden ist, ohne daß damit gesagt sein soll, daß nicht auch andere Konstruktionen gleichwertige Ergebnisse liefern mögen. Es ist ausgeschlossen, an dieser Stelle alle bekannten, zur Azidifizierung geeigneten Rührvorrichtungen zu besprechen oder aufzuzählen.

Die Azidifikation in besonderen Emulsoren, wie sie manchmal vorgeschlagen wird, ist nicht empfehlenswert. Bei reinen Neutral-

fetten ist sie völlig zwecklos, verteuert die Apparatur durch Anlage- und Abnützungskosten, bei minderen Fettstoffen werden die empfindlichen Apparate durch die Teerbildung sehr schnell verschmiert.

Sowohl während der Azidifizierung als auch besonders während der Zersetzung der sulfurierten Masse durch Aufkochen mit Wasser tritt reichliche Bildung schwefligsaurer Dämpfe auf, deren Austreten in den Arbeitsraum unbedingt verhindert werden muß. Azidifikator und Zersetzungsgefäße müssen deshalb mit dicht schließenden Abzugsrohren für die Dämpfe versehen sein. (Näheres darüber s. S. 231.)

Ueber die Schwefelsäurebehälter und -leitungen wurde bereits auf S. 26 und 30 gesprochen.

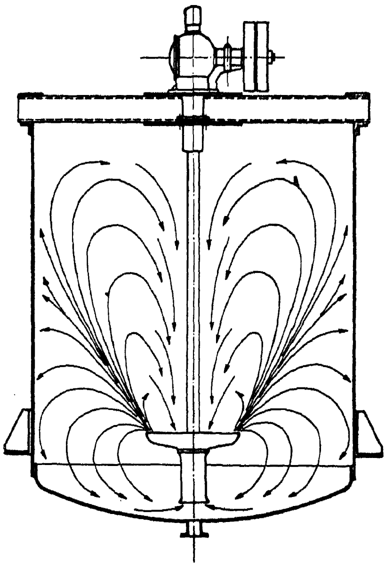


Fig. 26.
Drei-K-Rührer der Kühnle, Kopp & Kausch-A.-G. in Frankenthal, Pfalz.

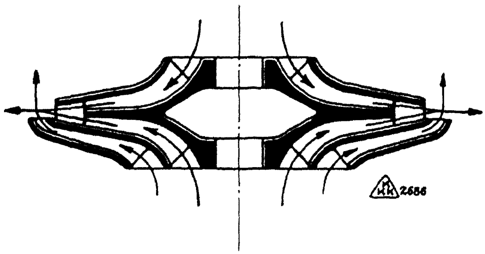


Fig. 27.
Rührelement des Drei-K-Rührers. (Querschnitt.)

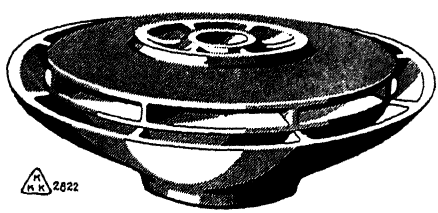


Fig. 28. Rührelement des Drei-K-Rührers. (Ansicht.)

Spalthöhen bei der Säurespaltung.

Die bei dem Säureverfahren erzielbaren Spalthöhen in Abhängigkeit von Spaltdauer und Konzentration der verwendeten Schwefelsäure sind von Lewkowitsch[1]) untersucht worden, welcher nachstehende Werte (Tabelle 4) angibt:

[1]) Lewkowitsch, Chem. Technologie und Analyse der Fette, Braunschweig 1905, II. Bd.

Tabelle 4.
Spalthöhen beim Säureverfahren nach Lewkowitsch.

Einwirkungsdauer der Säure	Prozentueller H_2SO_4-Gehalt der Säure 98	90	85	80	70	60	50
	Prozente der gebildeten Fettsäuren						
1 Stunde	42,1	37,2	34,1	31,6	15,5	6,2	6,2
2 Stunden	65,1	47,7	45,2	45,2	16,7	6,2	6,2
3 „	79,3	57,6	50,8	57,6	17,9	6,2	6,2
4 „	83,7	65,1	62,6	65,1	18,3	6,2	6,2
5 „	88,6	72,5	68,2	73,1	18,6	—	6,8
6 „	91,7	76,0	73,1	75,4	20,3	—	—
7 „	91,7	80,0	75,0	79,3	24,8	—	—
8 „	92,3	81,8	76,2	80,6	26,5	—	—
9 „	93,0	83,6	79,4	83,7	28,5	—	—
10 „	92,3	86,2	84,3	85,5	31,0	—	—
11 „	93,0	88,0	84,9	87,4	32,6	—	—
12 „	93,6	86,8	89,3	88,6	34,7	—	—
13 „	93,6	88,6	89,3	89,0	35,4	—	—
14 „	93,0	88,6	89,3	89,9	37,0	—	—
15 „	93,6	89,0	89,9	89,9	39,0	—	—
16 „	93,6	90,5	89,9	89,9	40,1	—	—
17 „	—	90,5	89,9	—	42,7	—	—
18 „	—	—	—	—	45,2	—	—
19 „	—	—	—	—	46,5	—	—
20 „	—	—	—	—	47,7	—	—
21 „	—	—	—	-	47,7	—	—
22 „	—	—	—	—	47,7	—	—

Das Spaltgut war ein Talg von 6,2% freier Fettsäure, die angewendeten Schwefelsäuremengen betrugen jedesmal 4% der Talgmenge, die Temperatur 120° C. Mit abnehmender Stärke der Schwefelsäure — immer bei gleicher Menge der zugesetzten Schwefelsäurelösung (4%) — sinkt die Hydrolysengeschwindigkeit von 80% Säuregehalt an rapid und wird sogar von 60%iger Säure abwärts unmerklich, während schon vorher — zwischen 80 und 60% Säuregehalt — die Hydrolyse unvollkommen wird. Die Resultate der Lewkowitschschen Versuche stehen in Uebereinstimmung mit unseren heutigen Anschauungen über den Mechanismus der Säurespaltung, worauf noch im theoretischen Teil, S. 334, zurückgekommen wird.

Die Berechnung der Spalthöhen bei dem Säureverfahren kann zu schweren Trugschlüssen führen; besonders bei der Spaltung von Tranen und anderen Fetten, die reich an ungesättigten Fettsäuren sind, kommt man rechnerisch zu Spalthöhen von nur 90% oder noch weniger trotz intensivster Leitung des Spaltvorganges; der große Unterschied in der Säurezahl und Verseifungszahl (vgl. das Kapitel Betriebsanalyse) rührt daher, daß sich bei der Schwefelsäurebehandlung größere Mengen von Laktonen und Anhydriden bilden können, die wohl eine Verseifungszahl besitzen, aber nichts zur Säurezahl beitragen. Die Laktone zersetzen sich beim Kochen

mit Wasser nicht gleichzeitig mit den Sulfosäuren, sind aber für den Destillationsprozeß zum Teil verloren, weil sie teilweise im Pech bleiben, teilweise übrigens auch schon im Säureteer; die Anhydride dagegen gehen nicht verloren, weil sie sich unter Rückbildung von Säuren bei der Destillation zersetzen. Daher ist die Säurespaltung von Tranen, wie sie manchmal zum Zwecke der Geruchsbeseitigung empfohlen wird, äußerst unrentabel; es spielt hierbei auch die Jodzahl des Tranes eine Rolle; Trane von Seesäugetieren sind nicht so gefährlich, wie die der Fische mit ihrer höheren Jodzahl. Meist wird allerdings die Säurespaltung auch nur als Nachspaltung von auf andere Weise erhaltenen Fettsäuren vorgeschlagen; gerade da aber tritt eben der erwähnte, den Anfänger verblüffende Umstand auf, daß er trotz intensivster Sulfurierung keinen wesentlichen Fortgang des Spaltungsgrades der behandelten Fettsäuren durch die übliche Analyse feststellen kann.

2. Spaltung unter Anwendung von Druck.

Unter Autoklavenspaltung versteht man die Zerlegung von Neutralfetten in Fettsäuren und Glyzerin in einem Druckgefäß. Die Bezeichnung „Autoklav" für dieses Gefäß ist sprachlich nicht ganz richtig, denn das Wort stammt aus dem Griechischen und bedeutet nur ein „Selbstschlußgefäß". Richtiger und in letzter Zeit üblicher ist es daher, von „Druckgefäßen" statt „Autoklaven" zu sprechen.

Das wirksame Agens bei der Fettspaltung unter Druck, die ein rein hydrolytischer Vorgang ist, ist, wie im theoretischen Teil gezeigt wird (siehe S. 325 ff.), das Wasser bzw. seine Ionen, während die sogenannten Spaltmittel nur spaltungsbefördernd wirken. Demnach wäre auch die einfachste Druckspaltung die mit Wasser allein, denn durch dieses werden weder den Fettsäuren noch dem Glyzerin Fremdstoffe einverleibt, die dann wieder nach besonderen Verfahren aus ihnen entfernt werden müssen.

Die Fettspaltung ist ferner (vgl. S. 298) ein endothermischer Prozeß, d. h. es muß zu ihrer Durchführung Energie in Form von Wärme zugeführt werden. Je mehr Wärmeenergie dem Fett-Wassergemisch in möglichst kurzer Zeit zugeführt wird, auf je höhere Temperatur dieses also schnell gebracht werden kann, um so günstiger wird der Verlauf der Spaltung sein. Es ist deshalb beim Autoklavenprozeß nur die durch den Dampf zugeführte Wärme notwendig und von Belang, während der der Temperatur entsprechende Druck eine sehr unbequeme, aber natürlich unvermeidliche Beigabe ist. Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, die Spaltung mit überhitztem Wasserdampf ohne Druck vorzunehmen. Wenn es auch nicht völlig korrekt ist, diese Art der Spaltung bei der Autoklavenspaltung oder Druckspaltung einzureihen, weil es sich hierbei ja nicht um einen

Vorgang unter Druck handelt, so ist doch die Einordnung an dieser Stelle üblich, denn der Spaltvorgang geht nicht in Gegenwart irgend eines der anderen, später zu besprechenden katalytisch oder emulgierend wirkenden Mittel (Reaktiv, Ferment) vor sich. Bemerkt sei überdies, daß die Spaltung mittels Wasserdampf ohne Druck praktisch nicht durchgeführt wird.

Aus historischem Interesse seien einige ältere diesbezügliche Verfahren und Patente angeführt. Das älteste unter diesen dürfte das von Korschelt (D.R.P. 27 321) sein, dessen Apparatur aus Fig. 29a u. b ersichtlich ist.

Das Wesentlichste des Verfahrens war die Behandlung des Fettes, das über einen mit Füllkörpern beschickten Turm in Form eines Regens geführt wurde, mit einem Strom von überhitztem Wasserdampf, ein Prinzip, wie es gelegentlich jetzt auch zur Desodorierung von Fetten empfohlen wird. Das Verfahren wurde in der Weise durchgeführt, daß das in einem Vorwärmegefäß A auf ca. 100° erwärmte Fett durch ein in einem beheizten Metallbad liegendes Rohr B geleitet und hier auf ungefähr 300° erhitzt wurde, worauf es in den Zersetzungsturm C gelangte. Hier rieselte es über die auf dem Zwischenboden E liegenden Tonkugeln (Füllkörper) nach unten, während durch das in Fig. 29a sichtbare Rohr c überhitzter Dampf dem Oelregen entgegenströmte. Die gebildete Fettsäure und das Glyzerin sollten mit dem Dampf durch das Rohr d in eine Kondensationsanlage abgeführt, und so gleichzeitig ein Destillationsvorgang angeschlossen werden. Das eventuell sich am Boden absetzende unzersetzte Fett konnte durch die Rohrleitung in den Sammelbehälter zurückgebracht werden.

So naheliegend es auch wäre, die Spaltung und Destillation in einem Arbeitsgange und in einer Apparatur zu vereinigen, so ist doch der beste Beweis für die praktische Undurchführbarkeit aller dieser Verfahren, daß sie sich nirgends behaupten konnten und daß heute niemand mehr daran denkt, in dieser Weise zu arbeiten. Die Verluste durch Zersetzungen sowohl der Fettsäuren als auch des Glyzerins bei den hohen Temperaturen müssen unerträglich sein[1]). Ein Einhalten bestimmter Temperaturen bei der Bauart des Zersetzungsturmes, wie er bei der Korscheltschen und ähnlichen Bauarten verwendet worden sein soll, ist ganz unmöglich und schließlich mußte auch der Reaktionsturm verschlammen.

Einem ähnlichen Gedanken wie das eben besprochene Patent entstammte auch das englische Patent 706/1882 von Pielsticker. Wenn auch diese Apparatur einfacher ist, mußte sie doch im wesentlichen die gleichen Nachteile zeigen. Der Apparat ist in Fig. 30 dargestellt und bestand auch in der Hauptsache aus dem Rohr A, welches zur Zuführung der Fette in die Zersetzungsschlange E diente und in welches das Dampfrohr B mündete. In der Rohrschlange E gelangte derart ein Gemisch von Dampf und Neutralfett zur Erhitzung und damit das Fett zur Spaltung; gleichzeitig wurde auch dem Gemisch durch das Rohr D ein die Spaltung förderndes Mittel — alkalische Lösung oder eine Säure (!?) — zugeführt. Die Kanäle G_1, G_2, G_3 sollten zur Vollendung der Reaktion dienen. Die Fettsäure- und Glyzerindämpfe wurden durch ein am Ende der Retorte befindliches Rohr in ein Kondensationssystem abgeleitet.

So wenig das beschriebene Verfahren und ähnliche, welche eine Mischung von strömendem Neutralfett und überhitztem Dampf bezweckten, durchführbar waren, waren es auch diejenigen Verfahren,

[1]) Siehe auch Seite 296.

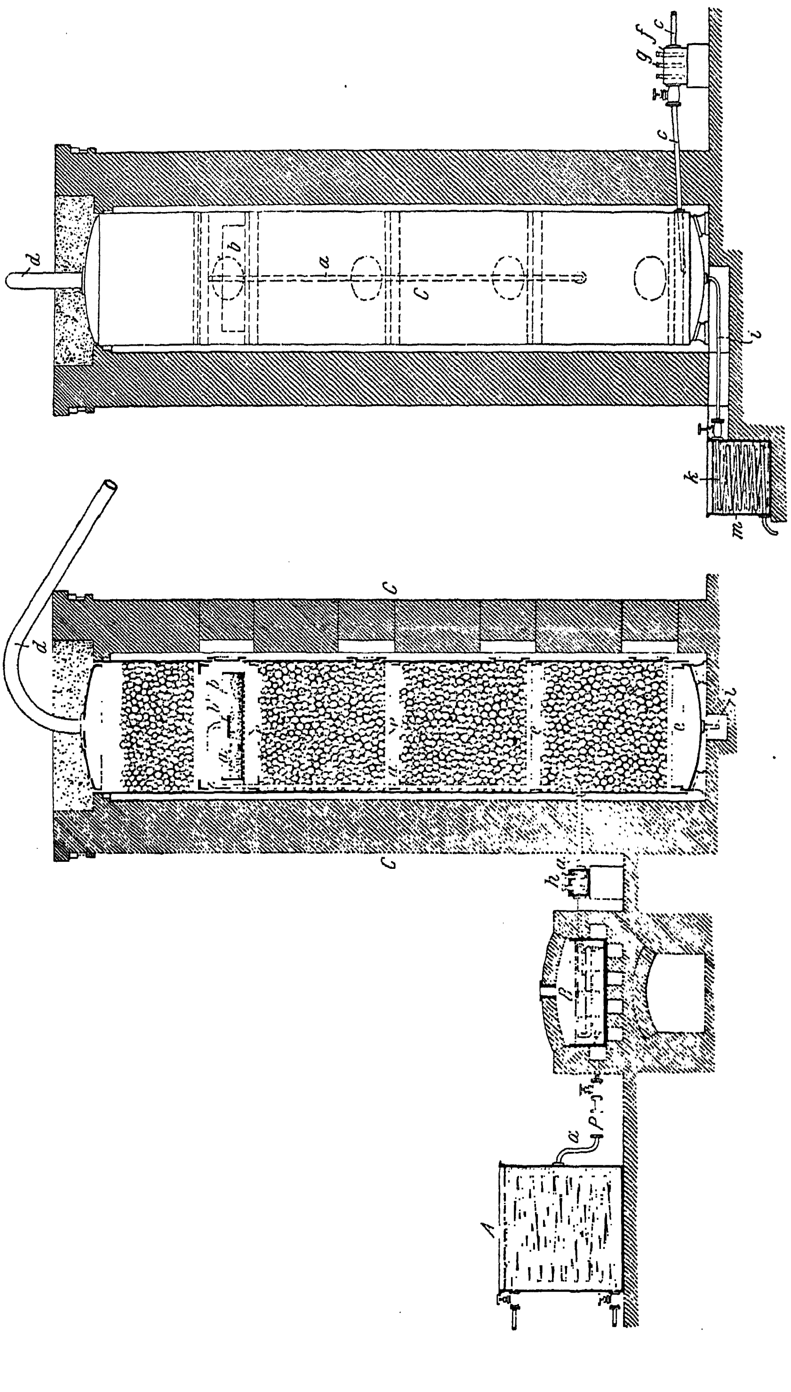


Fig. 29 a und b. Fettspaltungsanlage nach Korschelt. D.R.P. 27 321.

die überhitzten Dampf und fein verteiltes Fett zum Zwecke augenblicklicher Reaktion zusammenbrachten. Die Konstruktionen dieser Apparate gehen alle von dem Grundgedanken aus, das auf die Zersetzungstemperatur erhitzte Fett und das im Wasser gelöste Spaltmittel unter entsprechend hohem Druck durch Düsen zu pressen und die beiden Staubströme aufeinander prallen zu lassen. Einzelheiten über die Bauart dieser Apparate interessieren wegen der Unmöglichkeit einer praktischen Verwendung nicht; als Beispiel sei nur das letzte der bekannt gewordenen derartigen Verfahren, das durch das D.R.P. 160 111 beschrieben ist, mitgeteilt.

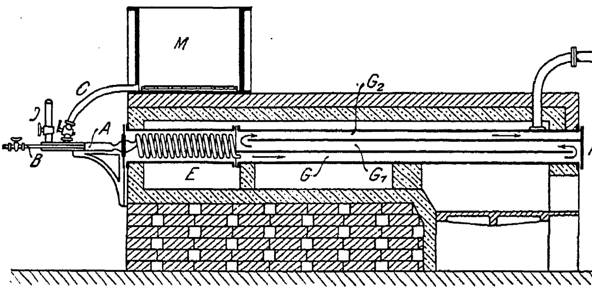


Fig. 30. Fettspaltungsapparat nach Pielsticker. Brit. Patent 706 v. J. 1882.

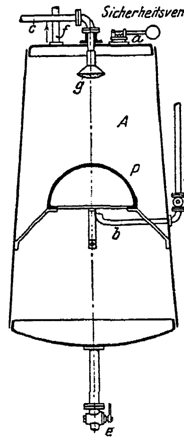


Fig. 31. Fettspaltungsapparat nach D.R.P. 160 111.

Der Apparat, der in Fig. 31 wiedergegeben ist, soll aus einem Reaktionsraum A bestehen, der in seinem Inneren die beliebig geformte Prellwand P besitzt, gegen welche der durch das Rohr b eintretende Dampf strömt. Der Dampf verteilt sich im Gefäß gleichmäßig und steigt dann in A nach aufwärts, um durch das Rohr f abzuziehen. Das zu spaltende Fett soll durch das Rohr c und die Brause g in den Apparat unter Druck eingespritzt werden, und dann an der Prellwand P zerstäuben. Die Reaktion soll nach der in der Patentschrift geäußerten Ansicht des Erfinders sehr rasch verlaufen und bei e soll das Gemisch von Fettsäure und Glyzerin abfließen. Von einer praktischen Verwendbarkeit auch dieser Apparatur war natürlich niemals die Rede. Aehnliche Zerstäubungsverfahren sind in anderen Industrien — interessanterweise erst später, als sie sich in der Fettspaltung unbrauchbar erwiesen hatten — aufgenommen worden; die praktische Verwendung ist aber abhängig davon, daß die Temperatur nicht so hoch und nicht so genau gehalten werden muß und daß nicht so leicht weiter als erwünscht gehende Zersetzungen der reagierenden Stoffe eintreten können.

a) Spaltung mit reinem Wasser.

Die eigentliche Druckspaltung mit reinem Wasser, das Ideal des Fettspaltungsvorgangs, wurde, wie im historischen Teil erwähnt, zuerst von Tilghmann durch das englische Patent 47/1854 versucht. Tilghmann[1]) drückte das mit Wasser emulgierte Fett mittels einer Pumpe durch eine eiserne Rohrschlange, die in einer Feuerung lag und bis auf 330° erhitzt wurde. Die der Spaltung des Neutralfettes dienende Rohrschlange ging in eine andere zur Kühlung bestimmte über, an deren Ende das Reaktionsprodukt durch ein Sicherheitsventil austreten konnte. Da im Zersetzungsrohr ein der Temperatur entsprechender Druck von etwa 150 Atmosphären herrschen mußte, konnte bei den damals verwendeten technischen Mitteln von einer Betriebssicherheit der Anlage nicht gesprochen werden. Das Fett mußte wohl in wenigen Minuten gespalten sein und die Strömungsgeschwindigkeit sollte derart geleitet werden, daß die Fettemulsion sich etwa während zehn Minuten in der Heizschlange befand. Die erhaltenen Fettsäuren waren aber naturgemäß infolge der direkten Feuerung und der Verwendung von Eisenrohren von sehr dunkler Farbe und mußten stets der Destillation unterworfen werden; daß außerdem noch reichlich Zersetzung und Teerbildung stattgefunden haben muß, ist selbstverständlich.

Melsens' englisches Patent 2666/1854 vermeidet den Nachteil der eisernen Rohrschlange, indem es einen mit Blei ausgefütterten Kessel vorschreibt, aber nicht mehr mit reinem Wasser, sondern mit Zusätzen von Schwefel- bzw. Borsäure arbeitet. Melsens konnte deshalb auch die Temperatur wesentlich erniedrigen, was die Verwendung eines Kessels anstatt einer Rohrschlange ermöglichte. Der Melsens'sche Apparat war in der auch jetzt noch existierenden Fabrik von de Roubaix und Oedenkoven in Antwerpen im Betriebe. Er konnte sich aber nicht dauernd bewähren, weil damals die homogene Verbleiung noch unbekannt war und die einfache Auskleidung eines eisernen Kessels mit Bleiblech nicht haltbar sein konnte.

Etwas später haben Wright und Fouché das englische Patent 894/1857 genommen, das den Apparat, wie er in Fig. 32 dargestellt ist, schützte.

Er bestand aus zwei kupfernen Zylindern A und B, von denen der untere in einem Ofen durch direkte Feuerung beheizt wurde. Die beiden Kessel standen durch die Rohre D und E in Verbindung; der Kessel B sollte mit Wasser, A mit dem zu spaltenden Fett beschickt, dann durch Befeuern des Ofens F das Wasser in B bis auf den Druck von ca. 15 at gebracht werden, wobei der Dampf durch D nach A strömen, sich unter teilweiser Kondensation mit dem Fett mischen und es dabei spalten sollte. Durch entsprechende innere Einrichtung des Kessels A konnte einerseits der Uebertritt von Fett durch E nach B verhindert werden, andererseits war ermöglicht, daß das gesamte Kondenswasser durch E nach B gelangte. Die Arbeit des Apparates soll nach Literaturangaben eine gute gewesen sein; es lebt aber wohl niemand mehr, der den Apparat in Tätigkeit gesehen hätte. Daß der beabsichtigte Zweck wirklich erreicht worden ist, ist recht unwahrscheinlich,

[1]) Dingler: Polyt. Journ., Bd. 138, S. 122.

weil im Betriebe jedenfalls Fett nach B kommen mußte und dort den Zersetzungen infolge der direkten Feuerung ausgesetzt war.

Bereits Léon Droux hatte richtig erkannt, daß der Hauptnachteil der bisher beschriebenen Fettspaltungsapparate in der direkten Feuerung lag und hatte deshalb versucht, eine indirekt beheizte Apparatur zu konstruieren, wie sie in Fig. 33 abgebildet ist. Neben der indirekten Beheizung legte er richtigerweise Wert auf die innige Vermischung des Fettes mit Wasser, die durch thermische Zirkulation erreicht wurde. Der kupferne Autoklav A war von dem teilweise mit Wasser gefüllten und in die Feuerung F einge-

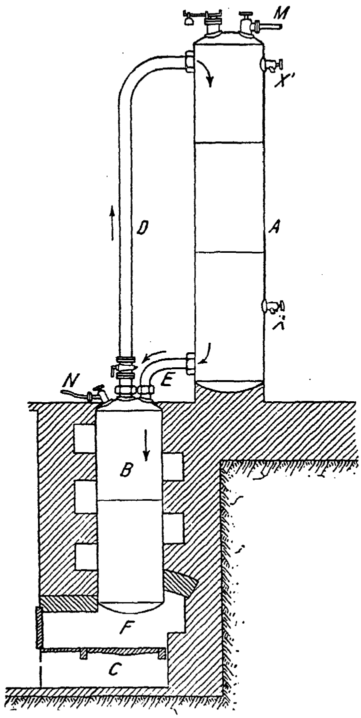


Fig. 32. Fettspaltungsapparat von Wright und Fouché.

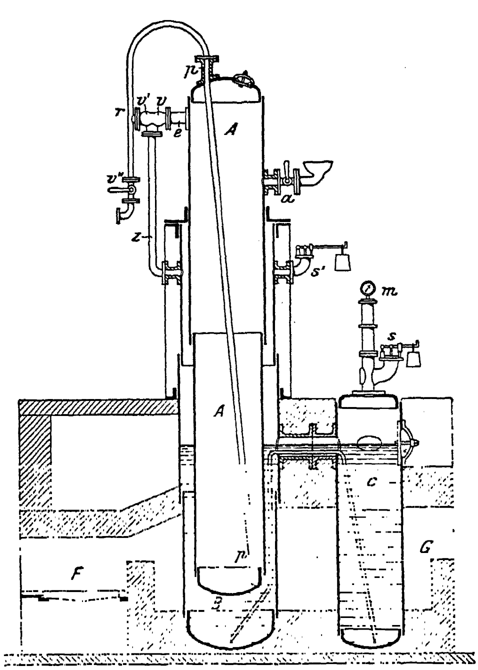


Fig. 33. Apparat von Droux.

bauten eisernen Kessel B umgeben. Dieser stand mit einem zweiten eisernen Kessel C, der bis zu gleicher Höhe mit Wasser gefüllt war, in Kommunikation. Durch die Beheizung wurde in dem Mantelgefäß B Dampf erzeugt, der durch die Rohrleitung Z R P in den unteren Teil des Druckgefäßes einströmte, in welchem sich das zu spaltende Fett befand, eventuell unter Beigabe eines spaltungsfördernden Mittels. An einer beliebigen Stelle im oberen Teil des Autoklaven A war ein Dampfventil angebracht, durch welches dauernd Dampf abgelassen wurde, um ein Durchströmen des Fettes mit Dampf zu gewährleisten. Bei reiner Wasserspaltung sollte für besonders lebhafte und gleichmäßige Dampfzufuhr gesorgt werden.

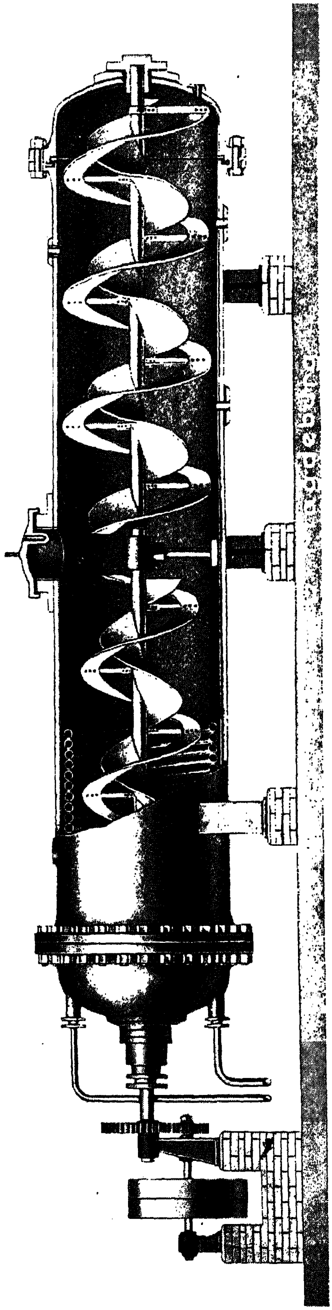


Fig. 34. Hochdruckautoklav nach Böhm (D.R.P. 292 496).

Der Apparat ist identisch mit den heute noch gebräuchlichen Fettspaltungsdruckgefäßen, mit der Maßgabe, daß er mit dem Dampfentwickler zu einem Aggregat vereinigt ist. Es ist das aber völlig zwecklos, denn die Dampfentnahme aus dem Dampfkessel ist jedenfalls wirtschaftlicher, und der Apparat konnte nur solange Daseinsberechtigung haben, als der Dampfkessel von entsprechend hohem Druck noch nicht zu den Selbstverständlichkeiten eines jeden größeren Betriebes gehörte. Daß übrigens Droux mit seinem Apparat tatsächlich die Spaltung mit reinem Wasser durchgeführt hat, erscheint höchst unwahrscheinlich, denn der ganzen Bauart nach konnte ein so hoher Druck, wie er zur reinen Wasserspaltung praktisch erforderlich ist, niemals erreicht werden.

Es wurden noch weitere verschiedene Apparate für die reine Wasserspaltung konstruiert, die aber alle das Schicksal der bisher beschriebenen geteilt haben.

Erst in neuerer Zeit ist die Wasserspaltung wieder mit Erfolg aufgenommen worden; als die Materialfrage für die Konstruktion von Druckgefäßen für den verhältnismäßig hohen Druck von über 25 at gelöst war und die drucksicheren Stopfbüchsen keine Schwierigkeiten mehr bereiteten, konnte der reinen Wasserspaltung wieder näher getreten werden.

E. Böhm konstruierte den in Fig. 34 abgebildeten Hochdruckautoklaven.

Der Apparat bestand aus einem liegenden, schmiedeeisernen Druckkörper, in welchem eine horizontale mit zwei entgegengesetzt wirkenden Schraubengängen versehene Rührwelle lagerte. An dem einen

Deckel des Druckgefäßes waren die Durchgänge der Heizschlangen angebracht, in denen das in der Ueberhitzungsanlage auf entsprechende Temperatur gebrachte Heizwasser zirkulierte. Die auf hohe Temperatur und hohen Druck beanspruchten Stopfbüchsen waren zum Dichthalten mit einer Ueberwurfstopfbüchse versehen und außerdem dauernd gekühlt. In den Autoklaven wurde eine möglichst bereits außerhalb hergestellte Emulsion von Wasser und Fett gefüllt, durch Erwärmen mittels des Heißwassersystems auf die einem Druck von 35 bis 50 Atmosphären entsprechende Temperatur gebracht und nach Verdrängen der noch im Apparat befindlichen Luft durch Dampf der Autoklav geschlossen und je nach der Art des zu spaltenden Fetts und der gewünschten Spalthöhe das Rührwerk ein bis zwei Stunden bei gleichbleibender Temperatur in Umdrehung erhalten. Die Spaltung konnte bei gleichen Teilen reinen Wassers und Fett auf 95 bis 97% getrieben werden (vgl. Tabelle S. 71).

Die seinerzeitige Ausführung in eisengepanzertem Aluminium ist heute auch bereits veraltet, und man würde diese Autoklaven in Mantel und Heizschlange aus nichtrostendem Stahl bauen.

Eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Spaltung von Fetten wurde später durch das D.R.P. 361 321, wie in Fig. 35 schematisch wiedergegeben, geschützt.

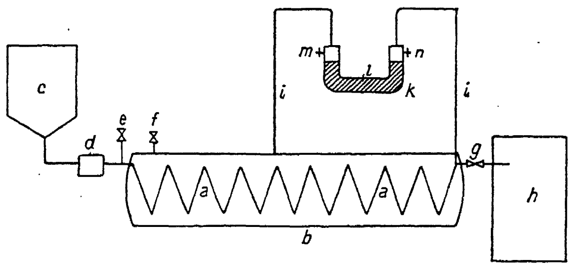


Fig. 35. Schema des kontinuierlich arbeitenden Hochdruckautoklaven nach Böhm. D.R.P. 361 321.

Die Erhitzung des Spaltgutes soll bei dieser Bauart in kontinuierlichem Strom während des Durchströmens durch ein indirekt beheiztes Rohr vorgenommen werden. In dem liegenden Druckgefäß b befindet sich das spiralförmig gebogene Spaltrohr a, durch das das Gemisch von Fett, Wasser und eventuell Spaltmittel aus dem Vorratsgefäß c mittels der Pumpe d gedrückt wird. Vor Eintritt der Rohrschlange in den Autoklaven befindet sich der Füllhahn e und im Druckgefäß selbst der Füllhahn f. An der Austrittstelle des Spiralrohres aus dem Druckgefäß ist das Druckventil g angebracht, durch das die Masse in den Behälter h tritt. Die Rohrschlange a und der Autoklav b sind durch die Rohrleitung i verbunden, in welche das

stärkere u-förmige Rohr k von größerem Durchmesser eingeschaltet ist. In k befindet sich ein Quecksilberverschluß, ferner auch die Entlüftungshähne m und n.

Die Arbeitsweise mit dem Autoklaven war die folgende: Die Rohrschlange a und das Mantelgefäß b sowie die Rohrleitungen i wurden bei geöffneten Hähnen m und n vollständig mit Wasser gefüllt. Alsdann wurden die Füllhähne e und f geschlossen und die Vorrichtung erhitzt. Das Wasser dehnte sich durch die Erwärmung aus und trat zum Teil durch die Hähne m und n aus. m und n wurden so geregelt, daß die Quecksilberfüllung l möglichst im Gleichgewicht blieb. War die gewünschte Temperatur mit entsprechendem Druck erreicht, so wurden m und n geschlossen, hierauf die Druckpumpe d in Gang gesetzt und das Füllgut aus c durch a gegen g gedrückt, wobei sich infolge der Druckerhöhung das entsprechend eingestellte Druckventil g selbsttätig öffnete und den Austritt des Wassers gestattete. Gelangte das Füllgut bis an die Rohrleitung i, so konnte es wegen des hierin herrschenden Gegendrucks nicht in i eintreten, sondern entwich durch g, da der Druck im System durch die Druckpumpe höher gehalten wurde, als der Belastung von g entsprach. Der durch die Druckpumpe d einerseits und das Ventil g andererseits beeinflußte Druck verteilte sich durch die Rohrleitung i gleichmäßig auf Spaltrohr, Mantelzwischenraum und Verbindungsleitung i nebst eingeschaltetem Gefäß k und entlastete die Wandung von a vollständig. Durch Regeln der Pumpe d ließ sich die Durchgangsgeschwindigkeit des Füllgutes durch a entsprechend der erforderlichen Dauer der Fettspaltung verschieden gestalten.

Dauernder Erfolg im Großbetrieb konnte mit dem Apparat nicht erzielt werden, da beim Funktionieren des Mechanismus Schwierigkeiten auftraten. Auch ist durch die bereits wiederholt erwähnte Verwendungsmöglichkeit des nichtrostenden Stahls in der Fettsäure-Industrie das Bestreben in Fortfall gekommen, Kupfer- oder Aluminiumapparate durch Druckentlastungskonstruktionen für Hochdruckspaltung zu verwenden.

Spalthöhen bei reiner Wasserspaltung.

Die ersten bekannt gewordenen Versuche über die Spalthöhen bei der laboratoriumsmäßigen Behandlung von Fetten mit reinem Wasser im Druckgefäß stammen von Klimont;[1]) wenn Hefter (l. c. S. 588) dazu moniert, daß die Angabe fehlt, ob mit überhitztem oder nassem Dampf gearbeitet wurde, so muß bemerkt werden, daß von überhitztem Dampf keine Rede sein kann, weil dieser nur strömen, aber nicht bei konstantem Druck im Autoklaven vorhanden sein könnte.

Klimont verwendete zu seinen Versuchen die in der Tabelle 5 angeführten, vorher neutralisierten Fette, und zwar auf je 30 g dieser 500 ccm Wasser, das eine Mal bei 7, das andere Mal bei 15 Atmosphären Druck.

Folgerungen aus diesen Zahlen sollen im theoretischen Teil (S. 329) gezogen werden. Eine praktische Auswertung dieser Ergeb-

---

[1]) Klimont, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1901, S. 1269.

Tabelle 5.
Spalthöhen bei der Wasserspaltung nach Klimont.

	Bei 7 Atmosphären				Bei 15 Atmosphären		
	Säurezahlen nach						
	2 Stunden	4 Stunden	6 Stunden	8 Stunden	2 Stunden	4 Stunden	6 Stunden
Kokosfett . .	0,1	0,3	0,5	0,9	90,2	123,9	185,5
Japanwachs .	4,8	5,3	9,4	13,1	12,3	32,5	46,1
Kerntalg . .	17,5	37,2	67,3	84,8	62,3	106,3	155,8
Preßtalg . .	15,3	38,3	65,5	81,6	60,4	98,7	160,2
Kakaobutter	12,3	24,5	45,1	62,6	34,5	76,1	160,5
Olivenöl . .	15,1	32,1	53,0	71,4	66,5	114,5	159,5
Sesamöl . . .	14,3	31,1	56,2	76,0	61,7	108,4	153,7
Kottonöl . .	10,0	23,2	36,3	51,9	42,2	80,2	128,6
Leinöl . . .	11,4	21,1	43,3	56,1	38,1	78,5	130,5

nisse mußte ausgeschlossen sein, weil das Behandeln von Fetten mit der sechzehnfachen Wassermenge im Autoklaven betriebstechnisch nicht durchführbar ist.

Weitere Angaben über die Fettspaltung mit reinem Wasser, und zwar als Endresultate bei der Spaltung verschiedener Fette rühren von E. Böhm[1]) her.

Tabelle 6.
Spalthöhen bei der Hochdruckwasserspaltung nach Böhm.

	Temperatur in °C	Druck in at	Zeit in Stunden	Spaltung in %
Fett				
Geruchloser Waltran .	240	35	2	94
Knochenfett und Talg .	223	25	1½	96,5
Japanischer Fischtran .	240	35	1½	94,5
Leinöl	240	35	3	95,5
Talgöl	240	35	2	97,5
Kottonöl	240	35	2½	97,5
Palmkernöl	240	35	2	96,5

Schließlich gehören hierher noch die vergleichenden Parallelversuche, die Kellner (vgl. S. 101) über die Spaltung mit und ohne Zusatz von Spaltmitteln (Zinkoxyd) veröffentlicht hat.

b) Spaltung in Gegenwart von spaltungsfördernden Mitteln.

Schon der Erfinder der Autoklavenspaltung de Milly hatte erkannt, daß bei der Behandlung von Neutralfetten mit basischen Stoffen unter Druck insofern eine spaltungsfördernde Wirkung ein-

---

[1]) Siehe Deite-Kellner, Das Glyzerin, S. 113.

trat, als die Emulgierung und damit das Fortschreiten der Spaltung günstiger wird. Während man früher glaubte, die zur quantitativen Verseifung nötige Menge basischer Stoffe anwenden zu müssen, konnte sie de Milly später durch Erhöhung der Temperatur auf 170° C und die damit verbundene Drucksteigerung in einem Arbeitsgang von etwa zehn Stunden auf die geringe Menge von 2 bis 3% Kalk herabsetzen. Er verwendete zuerst einen schmiedeeisernen Zylinder, der mit den üblichen Armaturen versehen war und mit freiem Feuer erhitzt wurde. Später ersetzte er dann das schmiedeeiserne Druckgefäß durch ein kupfernes und verwendete statt der offenen Feuerung Dampfheizung. Ein derartiger von de Milly verwendeter Apparat mit den Nebenapparaturen ist in Fig. 36 abgebildet.

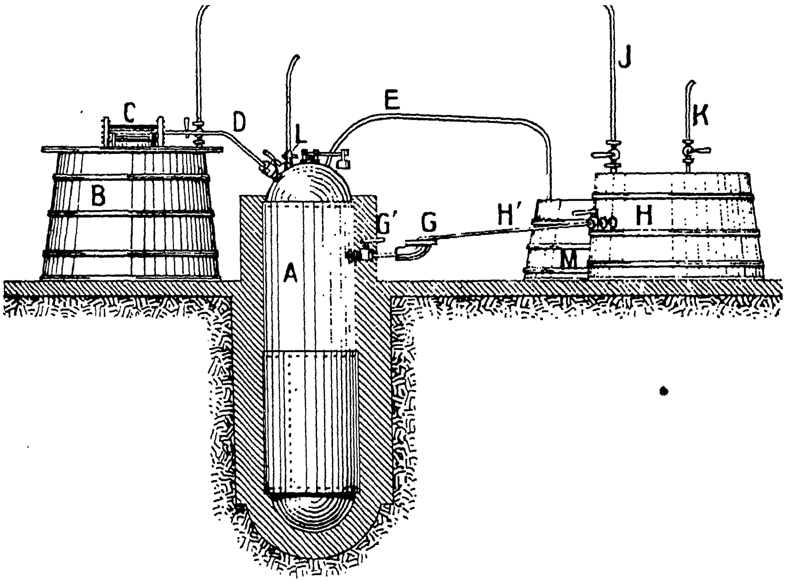


Fig. 36. Autoklav von de Milly.

Das kupferne Druckgefäß hatte eine Wandstärke von 15 mm, einen Durchmesser von 1,2 m und eine Höhe von 5 m, also ungefähr die Ausmaße, wie sie auch jetzt noch üblich sind. Durch das bis auf den Boden des Autoklaven reichende mit einem Ventil versehene Rohr L stand der Autoklav mit dem Dampfkessel in Verbindung. Die Rohre D und E reichten ebenfalls bis auf den Boden des Autoklaven und waren durch entsprechende Hähne verschließbar; durch sie wurden die Entleerung und die Füllung des Apparats durchgeführt. Von dem in einem hölzernen Behälter h geschmolzenen Fett wurde durch G G 2000 kg in den Autoklaven gefüllt, und hierauf 60 kg Kalk, die in 1000 Liter Wasser aufgeschlämmt waren, zugegeben. Hernach wurde durch L Kesseldampf zugelassen und der Autoklav während 5 bis 6 Stunden unter Druck gehalten. Nach zweistündigem Absetzen wurde durch den Dampfdruck bei geöffnetem Hahn D zuerst das Glyzerinwasser entleert und durch das Filter C in den Bottich B

gebracht. Alsdann wurden die Hähne bei D geschlossen, die an E geöffnet, und das Gemisch von Fettsäure und Kalkseife in den mit Blei ausgekleideten Behälter M übergedrückt. In diesem Behälter erfolgte dann unter Rühren die Zersetzung der Kalkseife mit Schwefelsäure und nach dem Absetzen vom gebildeten Gips die Waschung der Fettsäure zuerst mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion.

Wenn auch im wesentlichen die Bauart und der Arbeitsvorgang bei den modernen Fettspaltungsautoklaven noch unverändert sind, so unterscheiden sie sich von den früheren doch dadurch, daß nur ein Rohr zum Beschicken, Entleeren und zur Zuleitung von Dampf verwendet wird. Man geht hierbei von dem Grundsatz aus, bei dem verhältnismäßig hohen Druck und insbesondere bei der die Werkstoffe stark angreifenden Wirkung der Fettsäuren so wenig als möglich Dichtungen, Ventile und dgl. am Druckgefäß zu haben.

De Milly hatte nicht daran gedacht, seine Autoklaven mit einer besonderen Rührvorrichtung zu versehen. Er erzielte die erforderliche Rührwirkung nur durch das Nachströmen des Dampfes, soweit er im Druckgefäß durch Abkühlung kondensiert wurde. Später dachte man, daß diese Rührwirkung nicht genügen könnte und ging an den Bau von Druckgefäßen mit mechanischer Rührvorrichtung oder mit zwangsläufigem Umlauf des Inhaltes. Die verschiedenen so geschaffenen Autoklaventypen sind teilweise recht interessant, und es sollen die besonders charakteristischen aus historischen Gründen hier kurz erwähnt werden.

Hierher gehört in erster Linie der kugelförmige Autoklav von Léon Droux, der sein Entstehen offenkundig der Betrachtung verdankt, daß die Kugel bei kleinster Oberfläche und daher ceteris paribus auch kleinster Abkühlung nach außen den größten Inhalt besitzt und dem Innendruck bei geringster Wandstärke ein Maximum an Widerstandsfähigkeit entgegensetzt.

Das Druckgefäß enthielt ein auf einer horizontalen Welle angebrachtes dreiarmiges Rührwerk, bei dem jeder Arm drei durchlöcherte Näpfe trug, die bei der Umdrehung das im unteren Teil des Autoklaven befindliche Wasser nach oben fördern sollten. Der Autoklav wurde zum ersten Male auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1889 ausgestellt und soll dann recht häufig verwendet worden sein[1]).

Die Autoklaven mit von außen angetriebenem Rührwerk haben sich aber für die Fettsäurefabrikation als unzweckmäßig erwiesen, weil die Stopfbüchsen bei dem damaligen Stande der Technik wegen der Schwierigkeit, sie gegen Dampf-

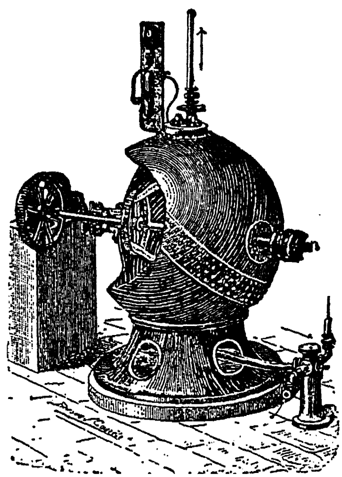


Fig. 37. Kugelförmiger Autoklav nach Droux.

[1]) Bardy, La stéarinerie. Rev. technique de l'éxposition univ. Paris 1889, XI. S. 400.

druck und heiße Fettsäuren dauernd dicht zu halten, nicht betriebssicher waren. Daß überdies Rührwerkskonstruktion in Fettspaltungsautoklaven zwecklos sind, und daß der Spalteffekt durch mechanische Rührung nicht erhöht werde, hatte schon Pecozzi[1]) erkannt (vgl. hierzu im theoretischen Teil, S. 328).

Später hat dann Droux die Kugelform verlassen und sich dem liegenden Druckgefäß mit Rührwerk zugewandt, wie es in Fig. 38 abgebildet ist.

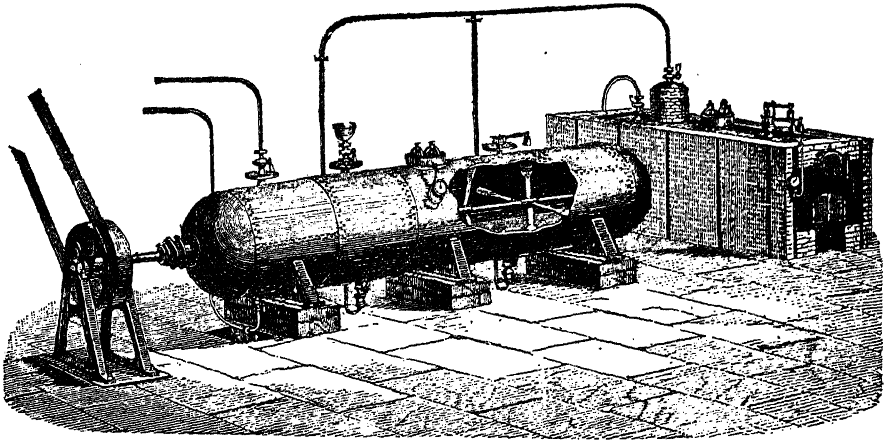


Fig. 38. Autoklav nach Droux.

Die zwangsläufige Zirkulation des Autoklaveninhalts zur Herbeiführung einer innigen Mischung ist u. a. von Herrnhut[2]) und Michelini[3]) ausgeführt worden.

Am Boden des Druckgefäßes nach Herrnhut (Fig. 39) war ein Kreuzstück und an dessen Stutzen d das Dampfventil v mit dem Rückschlagventil r für den vom Dampfkessel kommenden Dampf angebracht. Am zweiten Stutzen befand sich das Entleerungsventil e und am dritten a das Verbindungsrohr zum Dampfstrahlinjektor F. Das Kreuzstück mit diesen Abzweigungen hat zwei getrennte Bohrungen, eine für den Dampf und eine für die Masse. Auf die Bohrung ist im Inneren des Gefäßes ein Dampfstrahlinjektor z aufgesetzt, der die Autoklavenmasse unten durch die Löcher c einsaugt und aus der Rohrmündung y ausbläst. Die zweite Bohrung a führt zum Zirkulationsdampfelevator F und zum Entleerungsventil e. Das Druckgefäß steht mit dem Glyzerinkonzentrationsapparat B in Verbindung, der mit einem Deckel, Dunstrohr u und einer Schlange g versehen ist; durch den Stutzen b tritt das Glyzerinwasser ein. Der untere Teil der Schlange g steht mit dem Zirkulationsdampfelevator F, der obere mit dem Zerstäuber p durch Rohre in Verbindung. Von p führt ein Rohr f zur oberen Kuppel des Druckgefäßes.

[1]) Marazza-Mangold, Stearinindustrie. Weimar 1896, S. 25.
[2]) D.R.P. 56 547.
[3]) Marazza, L'industria saponiera, Milano 1896, S. 343.

Durch diese Vorrichtungen wird das Fett im Autoklaven auf zweifache Weise zerstäubt; erstens wird es durch den Dampfstrahlinjektor z bei den Löchern c angesaugt und bei y ausgeschleudert, zweitens wird der Autoklaveninhalt durch den Zirkulationselevator P bei a angesaugt und durch die Schlange g emporgedrückt. Durch die auf diese Weise ununterbrochen im Konzentrationsgefäß erfolgende Abkühlung der Masse wird deren Dampfdruck vermindert. Sodann wirkt der mit Dampf betriebene Zerstäuber p in gleichem Sinne auf die Fettmasse und schleudert sie durch das Rohr f in den Autoklaven zurück.

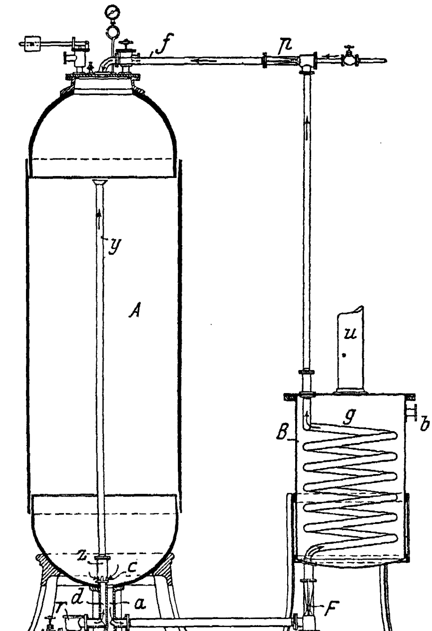


Fig. 39. Autoklav nach Herrnhut.

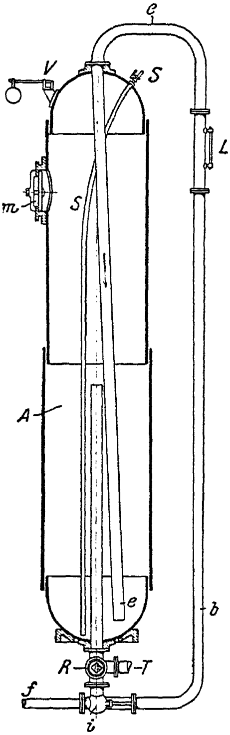


Fig. 40. Autoklav von Michelini.

Das Arbeiten mit diesem Autoklaven mußte jedoch zu Verstopfungen des Injektors F sowie des Zerstäubers p führen.

Der auf ähnlichem Prinzip beruhende Apparat von Michelini[1]) besorgt die Durchmischung des Druckgefäßinhaltes auf folgende Weise (vgl. Fig. 40).

Ein Injektor i, der von f seinen Betriebsdampf empfängt, saugt je nach der Stellung des Dreiweghahns R entweder von T oder vom Inneren des Druckgefäßes Flüssigkeit an. Da T mit dem Fett- und dem Alkalireservoir in Verbindung ist, kann man mittels i das zu spaltende Fett und das

[1]) Marazza, L'industria saponiera, Mailand, 1896.

Spaltmittel ansaugen, welche Stoffe durch das Rohr b e e in das Innere des Autoklaven A gebracht werden. Ist dieser genügend gefüllt, so stellt man den Dreiweghahn derart um, daß der Injektor i nunmehr nur aus dem vom Innern des Druckgefäßes kommenden Rohr a ansaugt, also den Autoklaveninhalt, der dann durch das Rohr b e e getrieben und in das Druckgefäß zurückgeworfen wird. Ein Schauglas L erlaubt die Beobachtung der Flüssigkeitszirkulation, das Sicherheitsventil V beugt dem Ueberdrucke vor und das Rohr S S dient zur Entleerung des Druckgefäßes nach Beendigung der Operation. Die Einfachheit der Armatur des Michelinischen Autoklaven ist sehr beachtenswert; es sind keine schwierig abzudichtenden Stellen vorhanden.

Die jetzt gebräuchlichen Druckgefäße für Fettspaltung unter Anwendung spaltungsfördernder Mittel sind Zylinder von ca. 4300 Liter Inhalt — manchmal auch wesentlich größer (s. S. 16) — in

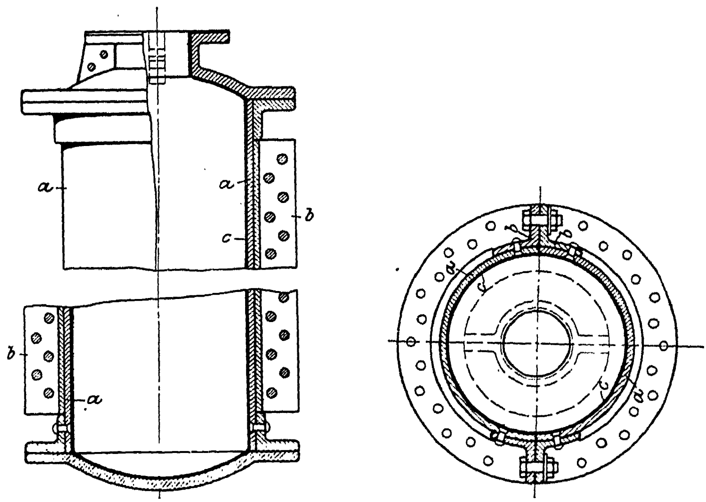


Fig. 41. Autoklav nach Koppert.

denen etwa 2500 kg Fett in einem Arbeitsgange verarbeitet werden kann. Die Autoklaven sind zumeist aus Kupfer hergestellt oder aus Schmiedeeisen mit Kupferauskleidung. Kupferne Druckgefäße können praktischerweise bis zu einem Dampfdruck von 12 at gebaut werden, ein Druck, der für die üblichen Ansprüche vollständig genügt. Größte Fettspaltungsbetriebe in Deutschland sind der Ansicht, daß auch ein Druck von 12 at unnötig sei und verwenden nur Autoklaven von 6—8 at Druck. Es wird lieber versucht, die Größe der kupfernen Autoklaven zu steigern, und es sind auch z. B. von der Firma Rost & Co., Dresden, Kupferautoklaven von 10000 Liter Inhalt gebaut worden, von Krupp solche aus V2A-Stahl noch wesentlich größer[1]). Die Materialknappheit der Inflationsjahre führte zu dem Bestreben zurück, eiserne Autoklaven mit Kupferauskleidung zu ver-

[1]) Siehe auch S. 16.

sehen und dadurch die Autoklavenkosten auf ungefähr ein Drittel der Preise der kupfernen zu senken. Bereits Koppert hatte in seinem D.R.P. 150 634 vorgeschlagen, einen dünnwandigen Kupferautoklaven durch einen äußeren, aus zwei abhebbaren Hälften und

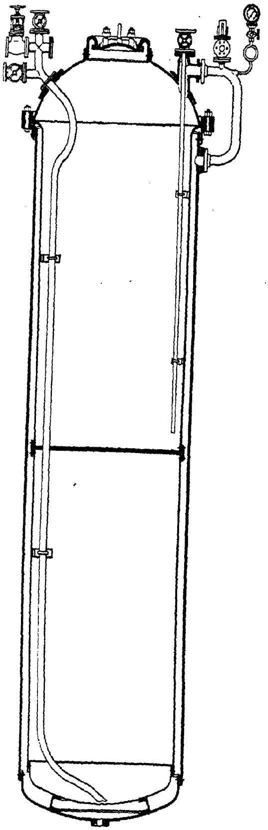


Fig. 42. Druckentlasteter kupferner Autoklav der Möller & Schulze A.G., Magdeburg.

Der kupferne Mantel befindet sich in einem größeren eisernen. Der gebildete Zwischenraum steht mit dem Innenraum des Autoklaven durch eine besondere Rohrleitung zur Druckentlastung des Kupfermantels in Verbindung.

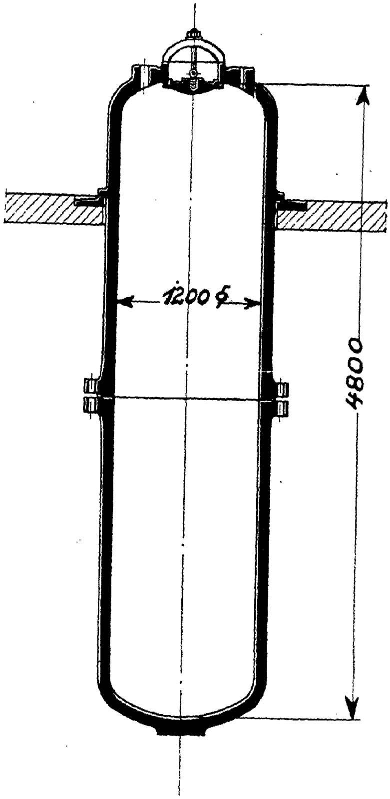


Fig. 43. Zweiteiliger gußeiserner Autoklav der Firma Eberhard Hoesch & Söhne in Düren.

entsprechendem Boden und Deckel bestehenden schmiedeeisernen Mantel, wie in Fig. 41 dargestellt, zu umhüllen.

Der anscheinende Vorteil dieser Konstruktion, die leichte Bloßlegung des inneren Kessels, wird durch weitaus größere Nachteile

aufgewogen. Es empfiehlt sich vielmehr, den eisernen Autoklaven, wie er in Fig. 45 abgebildet ist, mit Kupfer auszukleiden. Derartige Druckgefäße können zwar in beliebiger Größe und für beliebige Drücke gebaut werden, doch bleibt der Nachteil, daß erstens Reparaturen der Kupferauskleidung nahezu unmöglich sind, und zweitens, daß insbesondere im Falle durch Kondensation der Dampffüllung, wenn ein Unterdruck im Autoklaven entsteht, der gegen größeren Ueberdruck nicht widerstandsfähige Kupfereinsatz zusammengedrückt

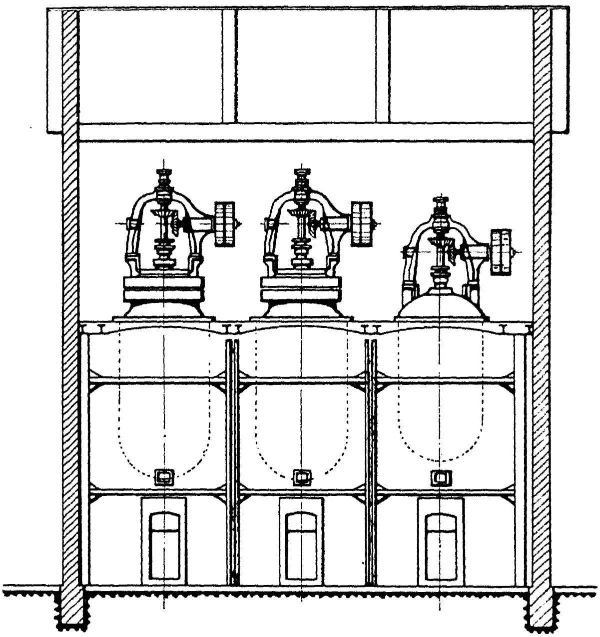


Fig. 44. Batterie gußeiserner Hochdruckautoklaven (50 at); ausgeführt von Eberhard Hoesch & Söhne in Düren.

wird, ein Vorfall, der tatsächlich in Betrieben nach persönlicher Erfahrung des Verfassers vorgekommen ist.

Donath,[1]) Pastrovich und O. Heller[2]) haben merkwürdigerweise vorgeschlagen, Fettspaltungsdruckgefäße aus Aluminium zu bauen. Wenn die Genannten auch nicht ausdrücklich davon sprechen, so muß doch nur eine Innenauskleidung von eisernen Druckgefäßen mit Aluminium gemeint sein; denn für irgendwelche höhere Drücke kann sich Aluminium allein nicht eignen. Für die Auskleidung aber wiederum eignet sich Aluminium in weit geringerem Maße als Kupfer, denn während der Temperaturausdehnungskoeffizient des Schmiedeeisens 0,000013 beträgt, ist der von Aluminium 0,000023 (der von Kup-

[1]) Dinglers Polyt. Journ. 295, 18, 1895.

[2]) Chem. Rev. 1902, 278.

fer etwa 0,000016); das hat zur Folge, daß die Aluminiumauskleidung sich, wenn sie anfangs festsitzt, bei Erwärmung staucht und Falten wirft, so daß das Aluminium in diesen Falten leicht bricht; wird dem Aluminium aber ein entsprechender Spielraum im Eisenmantel gewährt, so muß durch die dauernden Ausdehnungen und Zusammenziehungen auch sehr bald eine Ermüdung des Baustoffes eintreten; auch werden sich Risse bilden, zumal die Zähigkeit (Fließ-

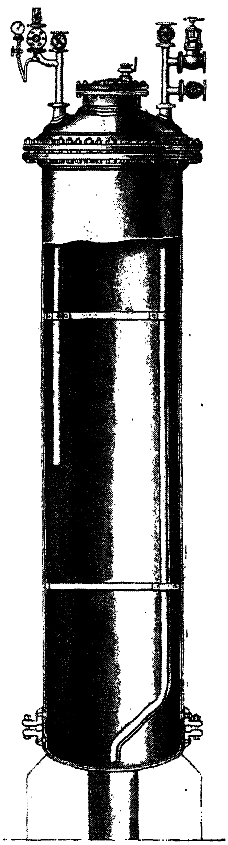


Fig. 45. Schmiedeeiserner Autoklav m. Kupferauskleidung für 12 at Betriebsdruck. Höhe 4500 mm, l. Durchmesser 1150 mm, Eisenmantel 15 mm, Kupferauskleidung 4,5 mm; ausgeführt von Möller & Schulze A.G., Magdeburg.

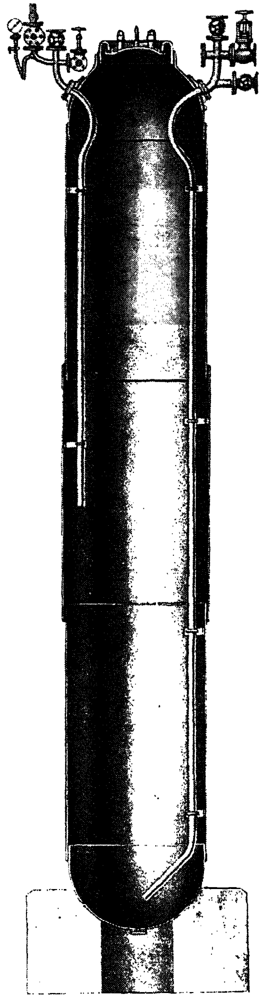


Fig. 46. Kupferner Autoklav, Innenansicht. Höhe 5500 mm, l. Durchmesser 1050 mm, 24 mm Wandstärke; ausgeführt von Möller & Schulze A.G., Magdeburg.

barkeit) des Aluminiums geringer als die des Kupfers ist. Aber auch vom chemischen Standpunkte aus kann Aluminium für Auskleidung von Fettspaltungsdruckgefäßen dann nicht verwendet werden, wenn mit solchen basischen Spaltmitteln gearbeitet werden soll, welche wasserlösliche Aluminate bilden.

Eine recht günstige Autoklavenkonstruktion, bei der das eigentliche kupferne Spaltgefäß völlig druckentlastet ist, während der eiserne Mantel beliebig groß gemacht und für beliebige Drucke eingerichtet werden kann, ist in Fig. 42 dargestellt.

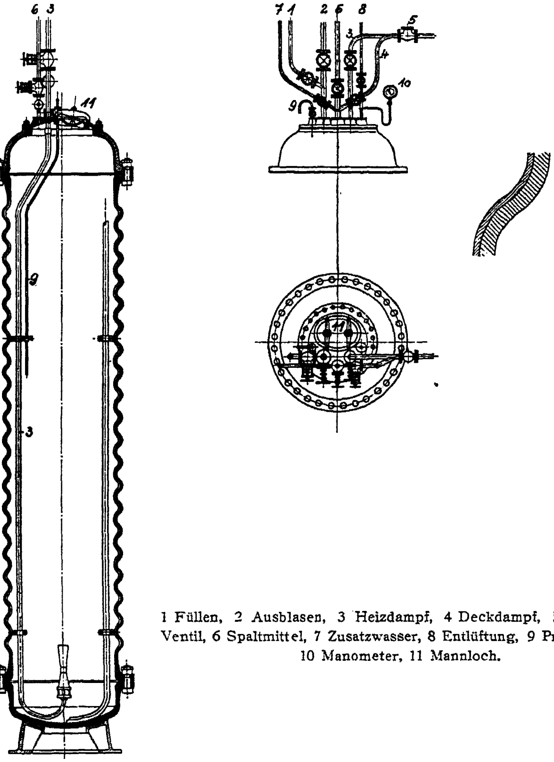


Fig. 47. Kupferner Autoklav. König-Friedrich-August-Hütte, Abt. C. E. Rost & Co., Freital, Potschappel.

Sie erinnert in gewisser Beziehung an den oben erwähnten Apparat von Droux (vgl. S. 67) und kann in Aluminium für reine Wasserspaltung, in Kupfer für das Arbeiten mit Spaltmitteln ausgeführt werden.

Der vorläufig idealste Baustoff für Fettspaltungsautoklaven wäre selbstverständlich der V2A-Stahl, dessen allgemeine Verwendung aber an seinem Preise scheitert. Nahtlose Autoklaven aus nichtrostendem Stahl, deren Größe weit über die der kupfernen hinausreichen kann, kommen deshalb nur für die allergrößten, kapitalkräftigsten Betriebe in Frage. Für einen solchen sind von der Firma Friedrich Krupp A.-G. in Essen auch schon zwei Autoklaven von je 21 cbm Fassungsraum gebaut worden (s. a. S. 16). Die Druckgefäße aus V2A-Stahl können für beliebig hohen Druck gebaut werden, soweit eine Blechstärke von 25 mm bei entsprechendem Durchmesser ihn zuläßt. V2A-Stahl hat wesentlich höhere Zerreißfestigkeit als Flußeisen und wesentlich höhere Dehnung, jedoch ist die Streckgrenze nicht höher als bei Flußeisen. Die Friedrich Krupp A.-G. rechnet deshalb bei allen Apparaten, die den gesetzlichen Vorschriften unterworfen sind, nach den Bestimmungen für Flußeisen und unterwirft auch alle Apparate nach dem Schweißen einer Wärmebehandlung, um höchste chemische Widerstandsfähigkeit zu erzielen und auch die Schweißspannungen möglichst zu beseitigen. Die bei Krupp vorhandenen Oefen gestatten eine solche Behandlung von Apparaten bis zu 3 m Durchmesser und 5 m Länge. Da die Querschweißnähte nur halb so hoch beansprucht sind, als die Längsschweißnähte, so können zwei Schüsse von 4,5 m Länge aneinandergeschweißt werden, ohne nachfolgende Wärmebehandlung. Auf diese Art lassen sich Fettspaltungsautoklaven von den denkbar größten Ausmaßen herstellen.

Auf wesentlich billigere Weise ist das Problem der nahtlosen Autoklaven durch das D.R.P. 481 320 der Firma Feld & Vorstmann G. m. b. H. in Bendorf (Rhein) gelöst worden. Danach besteht der Außenmantel des Autoklaven aus gewelltem Stahlblech ohne Nietnaht (wassergasgeschweißt), in den ein ebenfalls nahtloser Einsatz



1 Füllen, 2 Ausblasen, 3 Heizdampf, 4 Deckdampf, 5 Rückschl.-Ventil, 6 Spaltmittel, 7 Zusatzwasser, 8 Entlüftung, 9 Probenehmer, 10 Manometer, 11 Mannloch.

Fig. 48. Autoklav System Feld & Vorstmann.

aus Elektrolytkupfer derart eingebracht ist, daß er völlig klangfest in die Wellen des Stahlmantels eingepreßt ist und mit diesem nahezu eine einzige aus den beiden Metallagen bestehende Wandung bildet. Die durch die verschiedene Wärmeausdehnung von Stahl und Kupfer bei den bisher üblichen gemeinsamen Verwendungen der beiden Metalle im Autoklavenbau entstandenen Nachteile werden vermieden, weil die Ausdehnung nicht nach einer Richtung wirkt, sondern dank der Wellenform der beiden Metalle nach unendlich vielen, und so Kompensationen der auftretenden Kräfte und der durch sie bedingten Formänderungen erreicht werden. Auch die bereits erwähnte (s. S. 76) Gefahr, daß der Kupfermantel durch zufällige Vakuumbildung in dem Autoklaven nach innen zerdrückt wird, ist bei dieser Konstruktion vermieden, weil Mantel und Auskleidung so dicht aneinander

liegen, daß sich zwischen ihnen keine Luftschicht befinden soll. Ueberdies ist der gewellte Kupfereinsatz weitaus widerstandsfähiger gegen äußeren Druck als ein einfacher, und er kann deshalb noch dünner gehalten werden als bei einfacher Auskleidung.

Die gußeisernen Druckgefäße, die in der Kriegszeit verwendet wurden (vgl. S. 11), haben sich bei Verwendung hochwertigsten Materials zur Herstellung von Fettsäuren, die später zur Destillation gelangen, besser als erwartet bewährt; ein derartiger Autoklav ist in Fig. 43, eine Autoklavenbatterie in Fig. 44 dargestellt.

Arbeitsweise im allgemeinen.

Die Füllung der Druckgefäße geschieht durch ein bis auf den Boden reichendes Rohr, das auch zum Entleeren und zum Einleiten

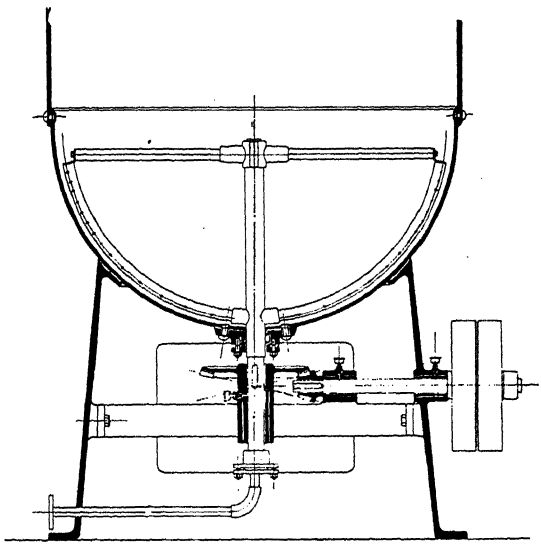


Fig. 49. Rühreinrichtung eines Autoklaven der Fa. C. E. Rost & Co. in Dresden.

von Dampf dient. Völlig abwegig sind Konstruktionen, die den Dampfzutritt und die Entleerung des Autoklaven von unten bewerkstelligen. Abgesehen von der Unbequemlichkeit, Armaturen an einem 5 m hohen Apparat zum Teil am oberen, zum Teil am unteren Ende anbringen und bedienen zu müssen, widerspricht die Anordnung auch dem Grundsatze, an Druckgefäßen möglichst wenig Durchgangsöffnungen und Absperrorgane anzubringen, und es wird auch bei Leckagen stets eine Verunreinigung der Arbeitsstätte durch austropfendes Oel sich bemerkbar machen.

Zu vielen Experimenten hat auch die Ausgestaltung des Dampfeinblaserohrs geführt; es wurden Rührer, glocken- und brausenartige

Vorrichtungen oder Schnatterschlangen vorgesehen. L a c h[1]) empfiehlt sogar ein autodynamisches Rührwerk nach dem Prinzip des S e g - n e r schen Wasserrades. Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Form des Dampfaustrittrohres auf die Spaltwirkung völlig ohne Einfluß

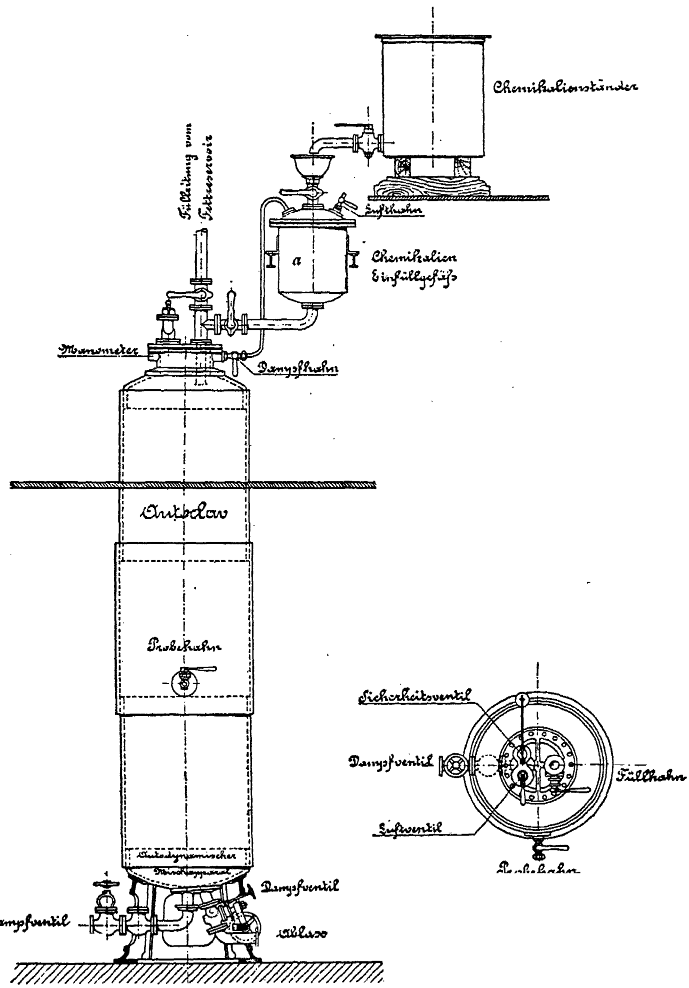


Fig. 50. Autoklav mit autodynamischem Rührwerk. System Dr. Lach.

ist, und daß das offene Ende des Füll- und Abdrückrohres zum Dampfeinblasen vollkommen genügend und zweckentsprechend ist (s. a. S. 89).

Die Zugabe des Spaltmittels erfolgt am einfachsten in aufge-

[1]) L a c h , Gewinnung und Verarbeitung des Glyzerins, Halle, 1907.

schlämmter Form durch ein besonderes Trichterrohr auf einem Stutzen des Druckgefäßdeckels. Für diesen Zweck würde das gemeinsame Einfüll-, Dampf- und Entleerungsrohr nicht zweckentsprechend sein, weil das Spaltmittel dadurch an die tiefste Stelle des Druckgefäßes eingebracht würde; auch könnte die nahe dem Boden des Gefäßes befindliche Austrittsöffnung des Rohres gelegentlich durch Klumpenbildung der Chemikalien verstopft werden. Wenn Lach (l. c. Seite 20) bei seinem in Fig. 50 abgebildeten Autoklaven ein besonderes unter Autoklavendruck zu setzendes Chemikaliengefäß vorschlägt, um eine Ersparnis an Spaltmitteln zu erzielen und außerdem den Vorteil erreichen will, die Basen fraktionsweise auch während der Operation zugeben zu können, so ist das völlig zwecklos;[1]) denn die bestimmte zur Spaltung erforderliche Menge an basischen Stoffen ist vorher festgestellt und bekannt und wird auch bei fraktionsweisem Zugeben nicht geringer; eine Erhöhung des Spaltungsgrades durch Zugabe weiterer Basenmengen während der Operation wird niemals erreicht. Man wird zu diesem Zwecke eher das Glyzerinwasser ablassen und durch Frischwasser ersetzen (vgl. das im theoretischen Teil über das Massenwirkungsgesetz Gesagte).

Spaltmittel.

Zur Erhöhung der Spaltungsgeschwindigkeit im Autoklaven wurden verschiedene Spaltmittel vorgeschlagen, von denen praktisch nur Aetzkalk, Magnesia und Zink in Form von Zinkstaub oder Zinkoxyd dauernde Verwendung gefunden haben.

Der Aetzkalk, zuerst von de Milly (vgl. S. 72) angewendet, wird auch heute noch in namhaften Fettspaltungsbetrieben benützt, und zwar in ca. 3%, berechnet auf das Spaltgut; der genaue Prozentsatz hängt von der Reinheit ab; der Anteil an kohlensauerem Kalk kann nicht in Rechnung gesetzt werden. Es empfiehlt sich daher die Anwendung von frisch gebranntem Aetzkalk, der von Verunreinigungen befreit ist.

Die Betriebe, die Aetzkalk zur Fettspaltung verwenden, führen als Vorteil neben der unbestreitbaren Billigkeit des Rohstoffes an, daß der bei der nachfolgenden Zersetzung der Kalkseifen mit Schwefelsäure sich bildende Gips reinigend auf die Fettsäuren einwirkt, und nehmen dessen Unlöslichkeit und das Verschlammen von Behältern und Rohrleitungen gern in Kauf mit dem Hinweis, daß auch die Aufarbeitung von Unterlaugen große Mengen von unlös-

---

[1]) Wie kritiklos derartige Vorschläge der Nachwelt oft überliefert werden, mag daraus hervorgehen, daß die hier gebrachte Abbildung: Autodynamischer Autoklav, System Dr. Lach dem im Jahre 1907 erschienenen Buche von Lach, Gewinnung und Verwertung des Glyzerins entnommen ist, während die identische Abbildung sich z. B. in der im Jahre 1926 erschienenen Technologie der Fette und Oele von Löffl, S. 420 unter der Bezeichnung: „Fettspaltungsautoklav mit autodynamischem Rührwerk, System Feld & Vorstmann“ wiederfindet.

lichen Salzen bedingt, daß solche Schwierigkeiten also nicht allzu groß seien.

Dieselbe Verwendung wie Aetzkalk könnten auch die nach Hefter[1]) in Vorschlag gebrachten Oxyde des Bariums und Strontiums finden. Sie können aber natürlich wegen des Preisunterschiedes niemals praktisch mit Kalk verglichen werden, zumal sie mit diesem die Bildung unlöslicher Sulfate gemeinsam haben. Löffl (l. c. S. 419) irrt daher, wenn er in Anlehnung an die Hefterschen Ausführungen der Ansicht ist, daß der Gebrauch dieser Spaltmittel ausschließlich wegen der Schwerlöslichkeit der Sulfate wieder eingestellt worden wäre.

Die Verwendung von Magnesiumoxyd wurde zuerst durch das englische Patent 7573/1884 von Freestone empfohlen. Der Vorteil der Bildung löslichen Magnesiumsulfats bei der Behandlung des Autoklaveninhaltes mit Schwefelsäure wird von den später zu erwähnenden Zinkverbindungen geteilt, während aber die Magnesia eine wesentlich schwächere Spaltwirkung besitzt, außerdem auch der Magnesiapreis höher ist als der des Zinks. Zur Verwendung kam entweder frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd oder der natürliche Euböa-Magnesit, der insbesondere von Lach[2]) empfohlen wurde. Im allgemeinen verwendete man 2 bis 3% Magnesiumoxyd, wogegen Lach angab, bei bester Qualität natürlichen Magnesits mit 0,5 bis 1% arbeiten zu können.

Die größte Verbreitung hat heute das Zinkoxyd oder der Zinkstaub als Spaltmittel erlangt, von dem ½ bis 1% angewendet werden. Meist verwendet man Mischungen beider, doch haben praktische Versuche des Verfassers gezeigt, daß kein wesentlicher Unterschied im Spaltresultat erreicht wird, ob man das eine oder andere der beiden Produkte für sich allein oder in Gemenge verschiedener Zusammensetzung verwendet. Es sind das hauptsächlich Kalkulationsfragen, und auch die Auswahl der Zinkweißsorten spielt bei weitem nicht die Rolle, die ihr oft von Händlerfirmen zugesprochen wird. Ein verläßliches Urteil über einzelne Sorten von Zinkweiß oder -staub läßt sich nur durch Parallelversuche bilden, indem dieselbe Fettmischung unter gleichen Bedingungen mit dem einen oder anderen Spaltmittel bearbeitet wird.

Zum ersten Male taucht die Verwendung des Zinks als Spaltmittel im Jahre 1882 in dem D.R.P. 23 213 der Franzosen Poullain und N. E. Michaud auf. Die Erfinder sprachen damals nur von einer Verwendung von $^1/_3$ bis $^1/_5$% und beabsichtigten, die Autoklavenmasse, ohne sie der saueren Zerlegung zu unterwerfen, direkt auf Seife zu versieden. Die in der Autoklavenmasse vorhandene Zinkseife mußte sich mit der Natronlauge umsetzen, und das gebildete Zinkat sollte in die Unterlauge gehen. Auffallend erscheint die so geringe Zinkmenge, die nicht recht glaublich ist. Es findet sich jedoch bezeichnenderweise keine Angabe über die Spalthöhe, und da

[1]) Hefter, Technologie der Fette und Oele, III. Bd., S. 533.
[2]) Chem. Ztg. 1893, S. 451.

das Verfahren nur beabsichtigte, Fettsäuren zur Weiterverarbeitung auf Seife zu erzeugen, ist der Schluß gestattet, daß nur eine teilweise Spaltung stattgefunden hat, während der Rest der in der Autoklavenmasse enthaltenen Neutralfette bei der Alkaliverseifung zerlegt wurde.

Später wurde auch die Verwendung von metallischem Zink zur Fettspaltung empfohlen, u. a. von Boujard (amerikanisches Patent 278 849) mit der wenig glaublichen Begründung, daß durch das metallische Zink das Wasser in seine Komponenten zerlegt würde, die fettspaltend wirken sollen. Diese Ansicht war wohl nur zu einer Zeit möglich, in welcher die Chemiekenntnisse mancher „Erfinder" in unserer Industrie nicht einmal die elementarsten Begriffe umfaßten.

Nebenbei erwähnt sei, daß auch gelegentlich Mangandioxyd, Aluminate und sonstige Aluminiumverbindungen so wie auch solche des Bleis als Spaltmittel empfohlen wurden, letztere z. B. im Jahre 1909 auch von W. Schrauth.

Daß auch Eisensalze spaltungsfördernd wirken, hat bereits L. Droux erkannt. Ebenso ist die Spaltwirkung von Alkalimetallen eine altbekannte Tatsache, die praktisch nicht ausgenützt worden ist, bis Welter (D.R.P. 423 764) wieder darauf zurückkam, indem er vorschlägt, nach einer normalen Spaltung mit Zinkstaub bei 6 bis 7 at nach etwa 6 Stunden das Glyzerinwasser abzulassen und dann mit ½ bis 1% Aetzalkali (berechnet auf die Fettsäure) bei gleichem Druck weitere 4 bis 6 Stunden zu spalten, wodurch er in der Spalthöhe über 99% kommen will.

Ueber die Verseifung mit Ammoniak ist viel geschrieben und gearbeitet worden. Unter Druck mit Ammoniak zu arbeiten wurde bereits im D.R.P. 23 777 vorgeschlagen; das Verfahren kann aber keine Vorteile bieten, weil das Arbeiten mit Ammoniak im Druckgefäß gegenüber dem mit anderen Spaltmitteln eine Unzahl von Schwierigkeiten bereiten würde, auch wenn es praktisch durchführbar wäre. Die Ammoniakverseifung ohne Druck gehört nicht hierher; es sei diesbezüglich auf die Ausführungen Lederers im Handbuch der Oele und Fette von Ubbelohde, 2. Aufl., Band III, 2. Teil, S. 381 ff. hingewiesen.

Der einzige Vorteil der Fettspaltung mit Ammoniak könnte sein, daß durch bloße Wärmedissoziation reine Fettsäuren erhalten würden, da die Hydrolyse der Ammoniakseife ja schon bei gewöhnlichen Temperaturen eine sehr große ist; der andere oft erwähnte Vorteil der Wiedergewinnung des Ammoniaks zur weiteren Verwendung im Betriebe ist recht problematisch, wenn an die Schwierigkeiten gedacht wird, diese Wiedergewinnung wirklich rentabel durchzuführen.

Der Grundgedanke der Verwendung von Seife als Spaltmittel, der zuerst im englischen Patent 4264/1883 erwähnt und später öfter wiederholt wurde, ist insofern ein Trugschluß, als bei der Anwendung irgend eines der basischen Spaltmittel im Reaktionsraum sich immer die Seife der betreffenden Base befindet. Trotz dieser Erkenntnis hat das D.R.P. 171 200 der Société Géner. Belge de Déglycerination in Brüssel seinerzeit Anerkennung und vielfach Verwendung ge-

funden. Das Verfahren beruht angeblich auf der Beobachtung, daß bei der Fettspaltung der Beginn der Reaktion vergleichsweise schwierig eintritt, daß aber der Verlauf mit Leichtigkeit fortschreitet, wenn die Reaktion eingesetzt hat. Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß man in den Autoklaven das zu spaltende Fett, und auf dessen Gewicht berechnet 10% Wasser und 5% des Reaktionsprodukts einer früheren Charge bringt, das nach Abscheidung des Glyzerinwassers im wesentlichen aus Fettsäuren mit einem geringen Seifengehalt besteht; dann fügt man dem Autoklaveninhalt noch 1% Spaltmittel hinzu und spaltet in der üblichen Weise.

Wenn es auch richtig ist, daß die Initiierung einer Reaktion, die an sich schwierig eintritt, von großem Vorteil ist (vgl. hierzu auch im theoretischen Teil S. 22; ferner fermentative Spaltung S. 330 ff.), so gilt dies jedoch in erheblichem Maße nur für die nach dem Typus der autokatalytischen Prozesse verlaufenden Vorgänge, nicht aber für die Spaltung in Gegenwart eines basischen, die Spaltung fördernden Mittels, welches zu mindestens in den Anfangsstadien an sich so stark beschleunigend wirkt, daß eine Unterstützung dieser Wirkung weder notwendig noch von Vorteil ist. Außerdem wird der Erfolg dieses Verfahrens dadurch geschmälert, daß die Leistungsfähigkeit des Autoklaven durch Zugabe der fertigen Reaktionsmasse wieder herabgesetzt wird. Quantitative Untersuchungen in dieser Beziehung scheinen leider nicht veröffentlicht worden zu sein, so daß es fraglich ist, ob der Gewinn an Zeit bei der Spaltung, falls er vorhanden ist, den 5%igen Verlust an Arbeitsraum kompensiert.

Praktisch kann das Verfahren natürlich auch anders ausgeführt werden, als es die Patentschrift angibt. Wer früher, ohne das Patent zu verletzen, das Verfahren benützen wollte, konnte an seinem Druckgefäß zwei Ausblaserohre (Entleerungsrohre) anbringen, deren eines an die tiefste Stelle des Autoklaven führte, während das andere in solcher Höhe endete, daß durch dieses Rohr eine Flüssigkeitsmenge nicht abgesaugt werden konnte, die ungefähr 5% der Fettfüllung betrug. Durch das bis auf den Boden reichende Rohr wurde zuerst das Glyzerinwasser abgedrückt, und sobald durch dieses Rohr Fettsäure kam, wurde es geschlossen und durch das zweite, nicht bis auf den Boden reichende Rohr weiter entleert. Nach Beendigung des Ausblasens enthielt dann der Autoklav eben 5% der Reaktionsmasse und konnte mit frischem Fett, Wasser und Spaltmittel gefüllt und in Betrieb genommen werden.

Der eben beschriebene Vorgang mag als Beispiel dafür dienen, daß es oft nur von problematischem Wert ist, eine Maßnahme zu patentieren, die auf einfachste Art umgangen oder deren vielleicht unbefugte Benützung, wie bei diesem Patent, praktisch niemals kontrolliert werden kann.

Außer den bisher erwähnten basischen Spaltmitteln sind vereinzelt auch noch saure für die Druckverseifung vorgeschlagen worden, und zwar bereits 1876 von Nitsche[1]) verdünnte

[1]) Dingler, Polyt. Journ. 1876, Bd. 220, S. 461.

Schwefelsäure, später von de Roubaix[1]) in Antwerpen schweflige Säure bzw. Bisulfite, die auch im dortigen Betriebe verwendet worden sind. Abgesehen von der Schwierigkeit, verbleite Autoklaven verwenden zu müssen, ist nicht einzusehen, welche Vorteile diese Spaltmittel bringen könnten mit Ausnahme dessen, die Seifenbildung und nachfolgende Zersetzung zu umgehen, ein Vorteil, der jedoch so gering ist, daß die Vermeidung von Seifenzersetzung keine größere Rentabilität bedingt haben kann.

Theoretisch richtig ist der schon 1881 von M. Bauer[2]) gemachte Vorschlag, bei der Druckverseifung Fettsäuren selbst als Katalysatoren zu verwenden; Bauer empfahl dafür den Retourgang der Warmpressen. Praktisch wird aber wegen der erst bei höheren Temperaturen merklich werdenden elektrolytischen Dissoziation der Fettsäuren die katalytische hydrolysierende Wirkung des Wasserstoffions bei der Druckspaltung unter Anwendung der üblichen Drücke zu gering sein; anders verhält es sich natürlich bei Anwendung so hoher Temperaturen, wie sie etwa beim Böhmschen Autoklaven (vgl. S. 68) auftreten. Es muß jedoch hier, wie bei den im vorigen Absatz erwähnten Verfahren, bedacht werden, daß die Spaltwirkung des H-Ions viel kleiner ist, als die des OH-Ions bei Anwendung basischer Mittel (vgl. S. 331).

Arbeitsweise mit dem Autoklaven.

Zur Verarbeitung im Autoklaven müssen die Neutralfette zuerst in der beschriebenen Weise vorgereinigt werden. Das bis nahe an 100° erwärmte Fett — die Vorwärmung ist erforderlich, um die Arbeitszeit im Druckgefäß abzukürzen — wird dann entweder aus einem über dem Autoklaven stehenden Vorsatzbehälter in diesen gefüllt oder, was vorteilhafter ist, man bedient sich eines abseits gelegenen Vorreinigungsbehälters und bringt das vorbereitete Neutralfett in ein über dem Autoklaven befindliches, nur eine Charge fassendes Meßgefäß; sehr zweckmäßig ist hierfür ein Gefäß, das durch eine Scheidewand in zwei Hälften geteilt ist derart, daß bei Ueberfließen der Scheidewand die eine Hälfte den beabsichtigten Inhalt hat, während die andere den Ueberschuß aufnimmt. Anstatt des Gefäßes mit der Scheidewand können auch zwei durch ein Rohr in entsprechender Höhe über dem Boden verbundene Behälter aufgestellt werden. Auf diese Weise wird einerseits das gefürchtete Ueberlaufen der Füllreservoire vermieden, andererseits stets die gleiche Menge in das Druckgefäß gebracht.

Das Beschicken des Autoklaven kann in der Weise erfolgen, daß man das Neutralfett bei geöffnetem Lufthahn zulaufen läßt, oder daß man den Autoklaven mit Dampf füllt und durch Kondensation

[1]) D.R.P. 61 329.
[2]) Vgl. Hefter, Technologie der Fette und Oele. III. Bd., S. 540.

das Einsaugevakuum erzeugt, ähnlich wie dies bei den Montejus (vgl. S. 38) beschrieben wurde. Das Einsaugen durch Vakuum ist bei ausgekleideten Druckgefäßen aus den bereits S. 76 erklärten Gründen ausgeschlossen.

Nach dem Beschicken mit Fett wird das Wasser zugegeben, möglichst bereits angewärmt, hierauf durch den Fülltrichter das aufgeschlämmte Spaltmittel, und schließlich wird durch das Dampfeinlaßventil bei geöffnetem Entlüftungsventil Dampf zugeführt, um die Luft aus dem Autoklaven auszutreiben. Wenn beim Entlüftungsventil reiner, d. h. luftfreier Dampf abbläst, wird dieses je nach der Arbeitsweise völlig oder nahezu geschlossen.

Meist wird derart gearbeitet, daß das Dampfabblaseventil nur so wenig geöffnet bleibt, daß ein dauernder schwacher Dampfstrom entweicht, der das Durchströmen des nachdringenden Dampfes durch die Masse und damit ein Durchrühren des Autoklaveninhaltes zur Folge hat. Um zu verhindern, daß besonders beim Spalten von Fetten, die leicht flüchtige Fettsäuren enthalten, belästigende Fettsäuredämpfe mit dem ausblasenden Dampf mitgerissen werden, kann dieser in einem kleinen Schlangenkühler kondensiert und das Kondenswasser eventuell nach Durchgang durch einen Fettabscheider (vgl. S. 97) abgelassen werden. Obwohl diese Fettsäuren meist wasserlöslich sind, können doch auch, besonders durch Ueberfüllen des Autoklaven oder beim Verarbeiten ganz minderwertiger oder schlecht vorgereinigter und deshalb schäumender Fette, geringere Mengen von höhermolekularen Fettsäuren mitgerissen werden, die dann der Abscheider zurückhält. Bei der Spaltung übelriechender Fette ist dieses Kondensieren und Unschädlichmachen des Abblasedampfes unbedingt nötig, um die Nachbarschaft nicht zu belästigen. Oft genügen auch derartige Vorrichtungen nicht, und es ist der Anschluß der Autoklavendampfleitung an eine Geruchsvernichtungsanlage, wie S. 243 beschrieben, erforderlich.

Obschon öfter, zuerst vielleicht von Peccozzi (vgl. S. 74) behauptet wurde, daß ein mechanisches Rühren keinen Einfluß auf die Spaltgeschwindigkeit ausübt, hält man in den meisten Betrieben an dem Grundsatze der innigen Durchmischung durch entsprechende Dampfentnahme aus dem Druckgefäß fest (s. a. S. 86). Hefter erwähnt in seiner Technologie[1]) sogar, daß es gefährlich ist, dem durch Ueberfüllen des Druckgefäßes ermöglichten Mißstand des Herausschleuderns von Autoklaveninhalt durch zu starke Drosselung des Dampfabblaseventils begegnen zu wollen, weil dadurch die Intensität der Mischung stark herabgesetzt würde, was einen Neutralfettgehalt des Spaltgutes von 15 bis 20% zur Folge haben könne.

Durch umfassende Parallelversuche des Verfassers wurde zur Bestätigung der Angaben von Peccozzi festgestellt, daß die Spaltung in keiner Weise beeinflußt wird, wenn das Abblaseventil während

---

[1]) l. c. S. 557.

der Spaltung völlig geschlossen bleibt, so daß eine Rührwirkung nur durch Nachströmen des Dampfes in dem Maße herbeigeführt wird, als er im Druckgefäß kondensiert, und eventuell durch die vergleichsweise nur geringfügige thermische Zirkulation. Es ist interessant, daß diese Beobachtung in erster Linie einem Zufall zu verdanken war, indem in einer gleichzeitig betriebenen und mit dem gleichen Fett beschickten Autoklavenbatterie das eine Druckgefäß aus irgend einem Grunde einige Zeit außer Betrieb gesetzt und alle Leitungen zu diesem Autoklaven durch Blindflanschen abgeschlossen waren; bei der Wiederinbetriebnahme wurde der in der Dampfausblaseleitung befindliche Blindflansch übersehen und der Autoklav ohne Ausblasedampf in Betrieb genommen. Es war das in diesem Falle möglich, weil die Entlüftung des Autoklaven durch ein besonderes Ventil erfolgte und der Ausblasedampf aus der ganzen Autoklavenbatterie in einen gemeinsamen Kühler geleitet wurde. Irgend ein Unterschied in der Spaltdauer oder im Spaltungsgrad wurde bei der genauen Betriebskontrolle in der betreffenden Fabrik nicht festgestellt, und erst durch einen Zufall wurde einige Zeit später entdeckt, daß dieses Druckgefäß ohne Ausblasen gearbeitet hatte. Eine Reihe von dann vorgenommenen analogen Kontrollversuchen bestätigten das Zufallsergebnis mit dem Erfolg, daß in der betreffenden Fabrik und auch in einigen anderen nunmehr dauernd ohne durchströmenden Dampf im Druckgefäß gearbeitet wird. Durch diese Arbeitsweise wird eine gewisse Dampfersparnis erzielt, die bei einer einzigen Spaltung keine bedeutende Rolle spielt, im Jahresbetrieb mehrerer Autoklaven aber immerhin bemerkbar werden kann.

Bezüglich der Armaturen am Autoklaven, der Dampf- und Fetteinlaßventile, sei bemerkt, daß ihnen die allergrößte Sorgfalt sowohl bei der Anschaffung als auch während des Betriebes zuzuwenden ist. Es wurde bereits erwähnt, daß nach Möglichkeit die Armaturen an einem Stutzen unter Anbringung von Kreuzstücken angebracht werden sollen. Auch bei Verwendung bester zinkfreier Bronze für Fettventile und Nickelstahl für Dampfventile wird die Lebensdauer der Sitze und Kegel nur gering sein, weil die Baustoffe den Dämpfen besonders der flüchtigen, niederen Fettsäuren bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von gespanntem Wasserdampf auf die Dauer nicht standhalten können. Die Verwendung von Hähnen für Fett- und Fettsäureleitungen ist nicht empfehlenswert, denn gewöhnliche Hähne werden in kürzester Zeit nach außen lecken und bei stärkerem Anziehen der Küken, um das zu vermeiden, sich nicht mehr drehen lassen. Stopfbüchsenhähne lecken zwar nicht nach außen, lassen aber nach geringfügiger Korrosion Fettsäure in geringer Menge unbeobachtet durchtreten, was viel schlimmer ist, als sichtbare Undichtheit von Absperrorganen. Nach Erfahrung des Verfassers hat es sich im Autoklavenbetrieb ganz besonders bewährt, niemals einzelne Ventile, sondern stets dicht hintereinander geschaltete Doppelventile zu verwenden, was den Vorteil hat, daß die durch ein Ventil bei dessen Nichtdichthalten hindurchgehenden Dämpfe von

dem anderen, auf das sie nur in ganz geringer Menge drücken, vollständig zurückgehalten werden. Für das schnelle Absperren bietet das Doppelventil natürlich keinen Nachteil, weil das Zudrehen des einen genügt, während die Feinheit und Langsamkeit des Oeffnens der Leitung durch das Doppelventil noch gesteigert werden kann. Ein unbedingt sicherer Betrieb der Autoklaven ohne das gefürchtete Blasen aller Ventile wird bei dieser Anordnung gewährleistet, wenn Paßstücke bereitgehalten werden, die während des Nachschleifens des einen Ventils an dessen Stelle eingesetzt werden, so daß während dieser Zeit nur mit einem Ventil gearbeitet wird. Am vorteilhaftesten ist es natürlich, wenn man sich den Luxus dreier Ventile für jede Stelle leisten kann, von denen immer eines nachgeschliffen bzw. an Stelle des Paßstückes in tadellosem Zustand bereitgehalten wird, um eine Auswechslung jederzeit innerhalb weniger Minuten selbst während des vollen Betriebes zu ermöglichen.

Völlig zwecklos ist oft das Anbringen von Sicherheitsventilen an dem Druckgefäß, obwohl das von einzelnen Gewerbeinspektionen vorgeschrieben wird; wenn der Autoklav bei Inbetriebsetzung auf Kesseldruck geprüft ist, so ist ein Sicherheitsventil völlig überflüssig, denn der Druck im Autoklaven kann niemals höher steigen als der im Dampfentwickler. Sehr wichtig ist dagegen ein Rückschlagventil in der Dampfzuleitung. Es ist möglich, daß durch irgendwelche Umstände oder anderweitige Dampfentnahme plötzlich der Dampfdruck im Kessel sinkt und vorübergehend niedriger wird als der vorhin im Druckgefäß durch den Kesseldampf geschaffene; dadurch könnte der Autoklaveninhalt in den Kessel zurückdringen, zu Ueberschäumen und sonstigen unliebsamen Nebenerscheinungen führen. Von dem oben erwähnten Sicherheitsgrundsatz ausgehend, kann nur stets die Anwendung doppelter Rückschlagventile empfohlen werden.

Zur Druckbeobachtung im Autoklaven ist ein Manometer erforderlich, das im Betriebe stets einen gewissen, von der Entfernung zum Dampfkessel und der sonstigen Rohranlage abhängigen Druckabfall gegenüber dem Dampfkesseldruck zeigen wird. Sehr empfehlenswert sind zur Kontrolle des Autoklavenbetriebes die selbstregistrierenden Apparate, die sich — dem Apparatewärter unzugänglich — unter Verschluß befinden.

Von dem Manometerrohr am Autoklaven wird ein dünnes Kupferrohr zu dem neben dem Druckgefäß befindlichen Registriermanometer abgezweigt; dieses zeigt nicht nur die Regelmäßigkeit des Druckes an, worauf der Apparatewärter ja keinen Einfluß hat, und was sich auch durch entsprechende Kontrollapparate am Dampfkessel beobachten ließe, sondern es gibt auch ein Bild von der Dauer des Spaltens, des Einfüllens und Abblasens und auch von dem Zeitverlust zwischen diesen Operationen, was erfahrungsgemäß vorteilhaft auf die Aufmerksamkeit der Apparatewärter wirkt.

Fernregistrierende Manometer, die durch elektrische Uebertragung in einer weitab von der Arbeitsstätte gelegenen Zen-

tralstelle anzeigen oder registrieren, kommen nur für allergrößte Betriebe in Frage. An vielen Autoklaven befindet sich ein bis ungefähr in halber Höhe in den Druckraum ragendes, an der Wandung befestigtes Trichterrohr, das den Probenahmehahn trägt. Von der Probenahme wird im Kapitel Betriebsanalyse gesprochen; in der Praxis ist der Wert solcher Probenahmen zur analytischen Kontrolle des Fortschreitens der Operation im allgemeinen problematisch, da ja auch der Arbeitsgang während der, meist längere Zeit zu ihrer Durchführung erfordernden Analyse fortschreitet und die Analysenresultate daher mehr oder minder dem augenblicklichen Stande nachhinken. Bei der Spaltung hat die Probenahme nur dann einen praktischen Zweck, wenn es sich um eine größere Zahl von Chargen des gleichen Fettes handelt, von dem die günstigsten Arbeitsbedingungen während der ersten Charge ermittelt werden sollen.

Isolierung.

Beim Wärmeschutz des Autoklaven sind zwei einander entgegenlaufende Bestrebungen zu berücksichtigen; in erster Linie handelt es sich darum, den Apparat möglichst weitgehend mit Isoliermaterial zu umgeben, in zweiter Linie sollen aber die Nietreihen stets sichtbar oder mindestens leicht zugänglich bleiben, um auch die geringste Leckage sofort feststellen und durch Verstemmen abdichten zu können. Es wird deshalb häufig das Druckgefäß nur in den glatten Flächen isoliert und die Nietreihen bleiben ungeschützt. Bei günstigem Aufstellungsort des Autoklaven genügt dies auch; wenn jedoch das Druckgefäß in der Nähe stets offener Türen oder sonst im Luftzuge sich befindet, ist die Abkühlung und die dadurch bedingte Dampfkondensation eine nicht unbedeutende.

Häufig belegt man auch die Nietreihen der Autoklaven mit Asbestmatratzen, die von Zeit zu Zeit abgenommen werden können. Schließlich kann man auch den ganzen Autoklaven bis auf den Kopf in einen hölzernen Kasten, der selbst wieder isoliert ist, einschließen, und der Wärmeschutz wird so durch die im Kasten eingeschlossene Luftschicht hervorgerufen. Durch eine Oeffnung, durch welche der Hohlraum eventuell auch befahren werden kann, ist der Zustand der Nieten kontrollierbar. Bei allen Vorteilen hat diese Art der Isolierung den Nachteil der weitaus größeren Platzbeanspruchung.

Der Kopf des Druckgefäßes wird stets durch aufgelegte Isoliermasse geschützt, über welcher, damit sie gegen Zerstörung durch auftropfendes Fett, Fettsäure oder Kondenswasser gesichert ist, sich vorteilhaft eine Blechhaube befindet.

Bei geschweißten Autoklaven, eisernen mit Kupferauskleidung oder aus V2A-Stahl, kommen natürlich die erwähnten Isolierungsschwierigkeiten nicht vor, weil Undichtigkeiten ausgeschlossen sind.

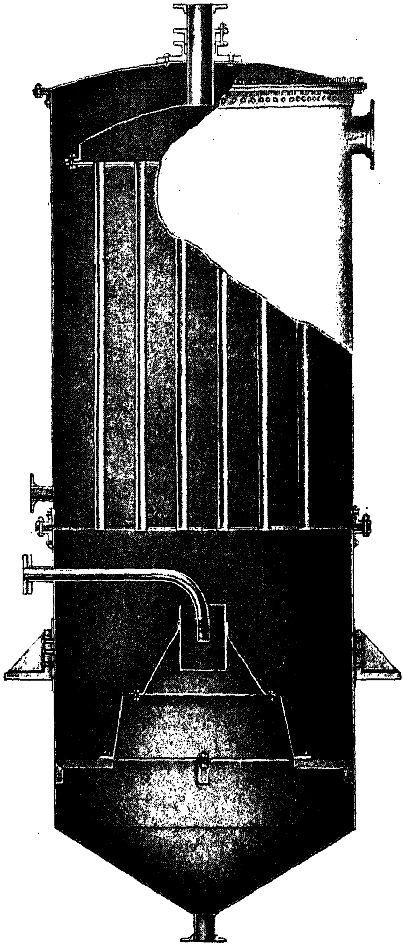
Ueber die allgemeine Isolierung der Rohrleitungen und dgl. wird im Abschnitt „Allgemeines über Bau und Anlagen usw." gesprochen werden.

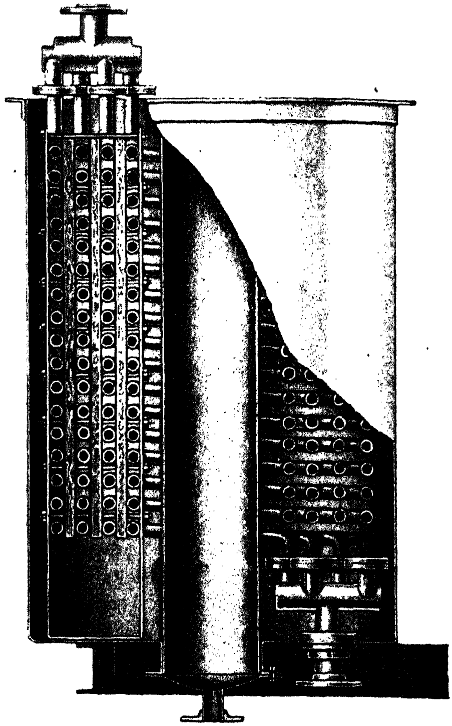
Entleeren des Autoklaven.

Für das Entleeren des Autoklaven kann man im allgemeinen von zwei Grundsätzen ausgehen, nämlich nach beendeter Operation und nach Abstellen des Dampfes den Autoklaveninhalt einige Stunden der Ruhe zu überlassen, um eine Trennung von Glyzerinwasser und Fettsäureseifenlösung im Innern des Druckgefäßes herbeizuführen; gleichzeitig wird hierbei der Druck sinken, aber immer noch so hoch sein, daß er zur selbsttätigen Entleerung des Autoklaven genügt, möglichst sogar in einen auf einer oberen Etage befindlichen Behälter, um so kostenlos das Hochfördern zu bewirken und den Vorteil der freiwilligen Abwärtsbewegung unter dem eigenen Druck bei den nachfolgenden Arbeitsgängen zu ermöglichen. Während der Absetzpause wird das Druckgefäß der produktiven Arbeit entzogen, und es wird praktisch diese Arbeitsweise nur in Betrieben angewendet werden, die nicht kontinuierlich arbeiten, sondern das Entleeren des Druckgefäßes erst an dem der Spaltung folgenden Tage vornehmen. In kontinuierlich arbeitenden Betrieben wird man trachten, so rasch als möglich das Druckgefäß nach Beendigung der Reaktion zu entleeren und für die nächste Charge zugängig zu machen.

Ein direktes Ausblasen in ein offenes Gefäß ist bei einem Druck von 6 bis 12 at und der entsprechenden Temperatur ausgeschlossen, weil das Wasser sofort verdampfen und Fettsäure und Glyzerin mit sich reißen würde. Das Abblasen durch einen üblichen, aber mit Rücksicht auf den Druck, mit dem die Autoklavenmasse durchströmt, besonders stark konstruierten Oberflächenkühler wäre das naheliegendste, hat aber immer noch den Nachteil, daß die Autoklavenmasse unter dem vollen Betriebsdruck in den Behälter spritzt. Man kann zwar diesem Nachteil zweckmäßig durch geeignete Gestaltung der Mündung des Ausblaserohrs begegnen und wird nur scharf beobachten müssen, daß der Autoklaveninhalt bei seinem Austritt aus dem Kühler auf 80 bis 90° C abgekühlt ist, um zu starkes Dampfen im Ausblasebehälter zu vermeiden. Die Regulierung der Temperatur erfolgt durch entsprechende Drosselung des Ablaßrohres.

Günstiger als der einfache Schlangenkühler ist zur Druckgefäßentleerung der in Fig. 51 dargestellte Rückflußkühler, in welchem der Autoklaveninhalt beim Austritt aus dem Ausblaserohr sofort druckentlastet wird und sich dadurch schon nach thermodynamischen Grundsätzen abkühlen muß, während gleichzeitig der gebildete Wasserdampf in den senkrechten Kühlrohren kondensiert und zum Rückfluß gebracht wird; aus dem unteren Teil des Kühlers wird das Glyzerinwasser gemeinsam mit der Fettsäure drucklos abfließen. Durch entsprechende Regulierung der Kühlwassertemperatur kann die Arbeit des Kühlers derart gestaltet werden, daß nicht der gesamte





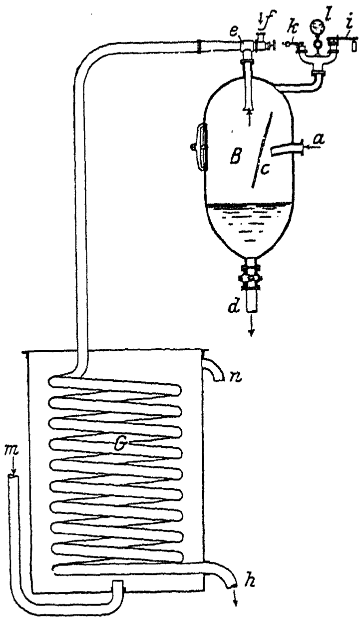


Fig. 51. Ausblasegefäß für Autoklaven mit Rückfluß-Kühler. Ausgeführt von Möller & Schulze A. G. in Magdeburg.

Fig. 52 (rechts oben). Vierfacher Schlangenkühler zum Ausblasen des Autoklaveninhalts. Ausgeführt von Möller & Schulze A. G. in Magdeburg.

Fig. 53 (rechts nebenstehend). Ausblasevorrichtung von G r o b i e n.

Wasserdampf im Rückflußkühler kondensiert, sondern teilweise durch das obere Abzugsrohr abgeht, wodurch das Glyzerinwasser konzentrierter erhalten wird; ein Mitreißen von Glyzerindämpfen ist bei richtig geleiteter Temperatur und richtiger Arbeitsweise ausge-

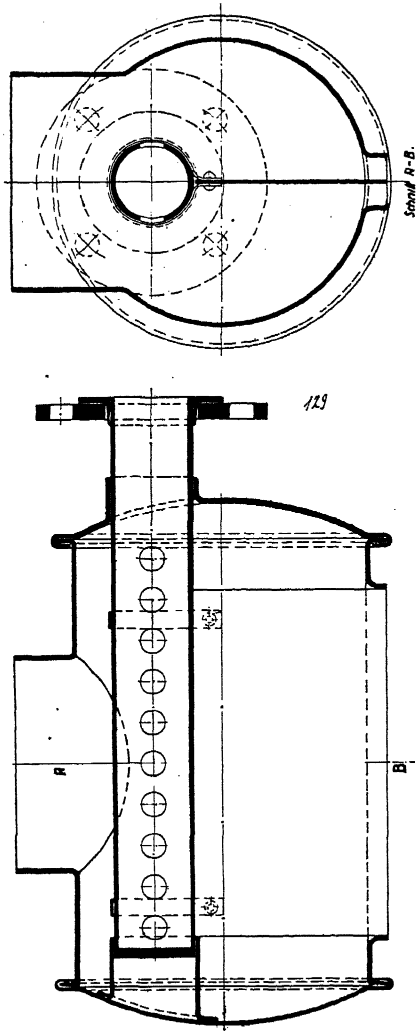


Fig. 54. Ausblasekopf für Autoklaven.

schlossen, andererseits aber können auch eventuell vorhandene leicht flüchtige Fettsäuren von niedrigem Molekulargewicht und Geruchstoffe, die in der Saponifikatfettsäure unerwünscht sind, durch den Dampf mitgeführt werden. In diesem Falle wird dann das Abzugsrohr des Kühlers mit der Geruchsvernichtungsanlage in Verbindung stehen.

In Fig. 54 ist ein Ausblasekopf für Autoklaven dargestellt. Das Gefäß ist ein liegender Zylinder, in den rechts seitlich das Ausblaserohr des Autoklaven eingeführt ist. Dieses Rohr hat zwei Reihen von Oeffnungen, durch die der Autoklaveninhalt ausströmt und dann an den Gefäßwänden längs nach unten fließt. Durch die an der tiefsten Stelle angebrachte Längsschlitz-Oeffnung gelangt die Autoklavenmasse in den Empfangsbehälter. Eine Längsscheidewand verhindert Wirbelbildung und gewährleistet ein ruhiges Ausströmen. Die in dem Ausblasekopf gebildeten Wasserdämpfe entweichen durch das oben angebrachte Abzugsrohr ins Freie oder nach einem Kondensator.

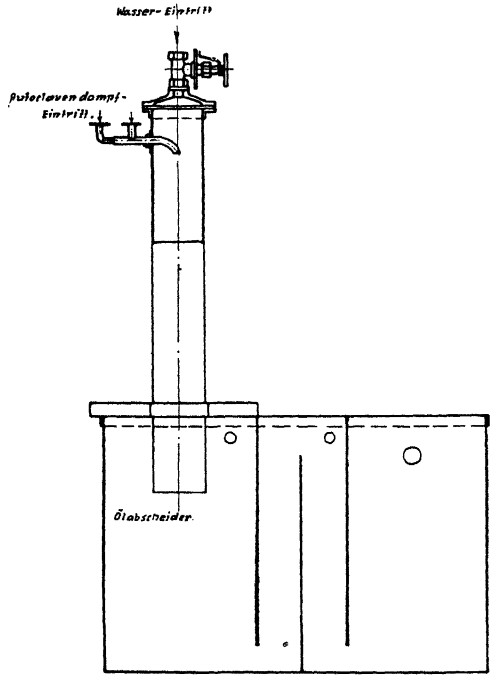


Fig. 55. Niederspritzkondensator für Autoklavendämpfe.

Eine besondere Ausblasevorrichtung für Druckgefäße stellt die oft beschriebene Apparatur von G r o b i e n nach dem D.R.P. 80 636 dar. (Fig. 53.)

Durch den Eintrittsstutzen a tritt die Autoklavenmasse in das geschlossene zylindrische Gefäß B, in welchem wesentlich geringerer Druck herrscht als im Autoklaven. Durch diese Druckverminderung und gleichzeitig durch den Stoß der mit großer Heftigkeit ausströmenden Masse gegen die im Gefäß B angebrachte Fläche c, die durchlöchert sein kann, trennen sich die Dämpfe von der übrigen Masse und füllen den oberen Teil des Gefäßes B. Während nun die von den übelriechenden Dämpfen befreite Masse durch den am Boden befindlichen Ausflußhahn d abfließt,

werden die Dämpfe durch einen kräftigen Dampfstrahlsauger c, dessen Dampfeintritt bei f ist, abgesaugt und in einer in Wasser liegenden Kühlschlange G zugleich mit dem Dampf des Strahlenapparates verdichtet und niedergeschlagen und treten bei h als Flüssigkeit aus. Zu bemerken ist noch, daß die Masse in dem Gefäß B nicht ruht, sondern es kontinuierlich durchfließt und daß während dieses Durchfließens die Trennung der

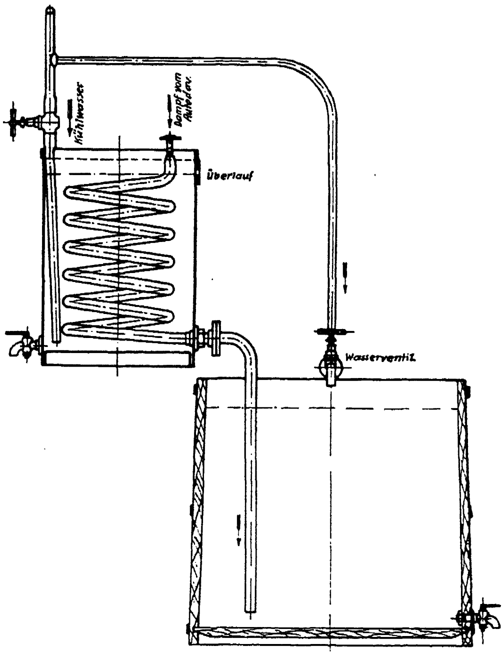


Fig. 56. Oberflächenkondensator für Autoklavendämpfe.

Dämpfe von der übrigen Masse stattfindet. Dementsprechend ist auch die Größe des Gefäßes B zu bemessen und die Hähne für den Ein- und Austritt der Masse und das Ventil für den Strahlapparat sind derart einzustellen, daß der Austritt der Masse mit der gewünschten vorteilhaftesten Geschwindigkeit erfolgt, etwa unter einer Atmosphäre Spannung in dem Gefäß B. i ist ein Sicherheitsventil, um einer etwaigen zu hohen, vom Druckgefäß herrührenden Spannung vorzubeugen; k ist ein Luftventil zur Verhütung eines eventuellen, durch den Strahlapparat erzeugten äußeren Ueberdruckes; ein Manometer l läßt die Spannung im Gefäß B erkennen, m ist das Zuflußrohr, n das Ueberlaufrohr des Kühlwassers für die Kühlschlange G.

Die Fig. 55 zeigt einen Niederspitzkondensator, die Fig. 56 einen Oberflächenkondensator für Autoklavendämpfe, wie sie die König-Friedrich-August-Hütte in Freital-Potschappel bei Dresden bei den von ihr gebauten Autoklavenanlagen wiederholt angewendet hat.

Trennung der Reaktionsmasse.

Wenn die Trennung der Fettsäureseifenschicht nicht durch Absetzen im Autoklaven erfolgt, was — wie bereits erklärt — unwirtschaftlich ist, wird der ganze Autoklaveninhalt nach Beendigung der Reaktion durch den eigenen Dampfdruck in die Ausblasegefäße gefördert; es sind dies auf die eine oder andere Art verbleite oder sonst gegen Fettsäure beständige Spitzkessel, die durch geschlossene Bleischlangen beheizt werden können, und bei deren Anschaffung, soweit die Raumverhältnisse es gestatten, auf möglichste Höhe Wert gelegt werden soll; die Höhe und der Spitzboden sind der Trennung von Glyzerinwasser und Fettsäureschicht förderlich. Durch in verschiedenen Höhen angeordnete Probierhähne kann die Trennung der Schichten beobachtet werden; als Probehähne empfehlen sich solche zum Durchstoßen, bei denen ein Verstopfen durch erstarrende Fettsäuren nicht zu befürchten ist.

Bei Verwendung reiner oder gut vorgereinigter Fette wird die Trennung der Fettsäureseifenlösung und des Glyzerinwassers durch Absetzen keine Schwierigkeiten bereiten. Unreine Fette jedoch, in erster Linie Trane, können gelegentlich große Schwierigkeiten bieten, die der erfahrene Praktiker aber stets durch Anwendung handwerksmäßiger Kniffe überwinden wird: kurzes Aufkochen, Zugabe von Säure oder von Ammoniak und dgl.

Die Wirksamkeit des letzteren — in der Praxis zweifellos bestehend und häufig angewendet, wenn auch nicht ganz billig — ist theoretisch nicht leicht zu rechtfertigen; denn die Unterdrückung einer Emulsion erfolgt ja bekanntlich durch E r h ö h u n g der gegenseitigen Oberflächenspannung der beiden miteinander emulgierten Flüssigkeiten. Nun setzt aber die bei Zugabe von Ammoniak sich bildende Ammoniumseife die Oberflächenspannung zwischen Wasser und Fettsäure gerade h e r a b, sollte also emulgierungsfördernd wirken.

Im allgemeinen sind die Emulsionen im Autoklavenbetrieb auch bei Verarbeitung von Tranen oder Abfallfetten nicht so gefürchtet und Betriebsleiter zur Verzweiflung bringend, wie die beim Reaktivverfahren in diesen Fällen nicht selten auftretenden, wovon später noch die Rede sein soll. Wenn auch die chemischen Mittel zur Emulsionstrennung bei der Weiterverarbeitung der Fettsäuren keine Rolle spielen, so werden sie doch — mit Ausnahme des Ammoniaks — durch Erhöhung des Aschengehaltes dem Glyzerin nachteilig sein, weshalb man nach Möglichkeit suchen wird, ohne Zusatz von Chemikalien bei der Trennung der Schichten das Auslangen zu finden.

Nach dem Ablassen des Glyzerinwassers aus den Vorratsbehältern werden die Fettsäuren vielfach noch einmal mit wenig Wasser kurz aufgekocht, um die Glyzerinreste aus der Fettsäure, in der sie sich hartnäckig halten, herauszulösen. Dieses Waschwasser kann dann vorteilhaft wieder zur Anreicherung des Glyzeringehaltes weiterver-

wendet werden, sei es im Druckgefäß zur Spaltung, sei es zur gleichartigen Waschung späterer Chargen.

Aus den Ausblasegefäßen fließt die Autoklavenfettsäure in die darunter befindlichen Zersetzungsgefäße gleicher Form, aber auch mit offener Dampfschlange versehen. Die Zersetzungsgefäße können dann auch zum Auswaschen der Fettsäure dienen, sowie notfalls die Ausblasegefäße zur Zersetzung und Waschung benutzt werden können. Das ist aber durchaus nicht empfehlenswert. Je mehr Behälter vorhanden sind, um so betriebssicherer kann gearbeitet werden.

In den Zersetzungsbehältern wird die Fettsäureseifenlösung zur Zersetzung der Seife mit etwas mehr als der theoretisch erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure aufgekocht, das Säurewasser abgelassen und mit reinem Wasser ein- bis zweimal unter Aufkochen mit direktem Dampf nachgewaschen, bis die Säurereaktion verschwunden ist. Wenn die Fettsäure destilliert werden soll, wird in manchen Betrieben anstatt der gründlichen Auswaschung der Fettsäuren mit Wasser vor der Destillation zur Neutralisation der letzten Spuren von Schwefelsäure etwas Aetzkalk zugegeben.

Während die Zersetzung der Autoklavenmasse mit Schwefelsäure das normale und übliche Verfahren ist, hat es doch nicht an Versuchen gefehlt, Salzsäure zu verwenden, insbesondere, wenn bei der Spaltung Kalk als Spaltmittel benutzt wurde. Das Arbeiten mit Salzsäure würde nur bei diesem Spaltmittel den Vorteil des löslichen Chlorids bringen, sonst aber den gefürchteten Nachteil, daß die Salzsäure — in allen Konzentrationen — sich im Betrieb durch Zerstörung eines jeden metallischen Werkstoffes unangenehm bemerkbar machen würde.

Ein Verfahren, bei dem die Ausführbarkeit ein frommer Wunsch geblieben ist, hat sich Delarue durch das D.R.P. 138 120 schützen lassen. Das anerkennenswerte Streben dieses Erfinders ging dahin, die Zersetzung der Autoklavenmasse gleichzeitig mit einer Ueberführung der Oelsäure in feste Fettsäuren durch Sulfurierung zu erreichen; er zersetzte die Kalkseife in der Autoklavenfettsäure durch konzentrierte Schwefelsäure und war der Meinung, daß die in den freiwerdenden Fettsäuren enthaltene Oelsäure in statu nascendi mit der konzentrierten Schwefelsäure in Berührung käme und eine Umwandlung in feste Fettsäuren (Dioxystearinsäure?) erfahren solle. Eine theoretische Erklärung für diese kühne Annahme ist nicht gegeben.

Spalthöhen.

Die Angaben über Spalthöhe oder Spaltungsgrade in der Literatur sind mit großer Vorsicht aufzunehmen, obwohl sie immer wieder von einer Stelle auf die andere übergehen.

Benz veröffentlichte im Handbuch der Fette und Oele von Ubbelohde (1. Aufl., Bd. III, S. 10) eine Tabelle technischer Spaltungsgrade, die wir hier wiedergeben,

Tabelle 7.

Technische Spaltungsgrade bei der Druckspaltung nach Benz.

Fettsäure aus:	Spaltungsgrad in % freier Fettsäure					
	1904	1905	1906	1907	1908	1909
Palmkernöl	83,0	90,6	93,0	93,8	94.4	96.0
Kottonöl .	83,1	89,5	90,2	90,5	92.6	94.8
Leinöl . .	82,4	89,9	90,3	90,7	91.7	92.5
Erdnußöl .	85,6		—	—		
Sesamöl .	84,2		89.9	90,0		
Rizinusöl .	77,2			88,8		90,0
Sulfuröl .	86,2					
Talg . . .		91,6				
Knochenfett		92,6	92,0			
Tran . . .			90,7		90.8	91.8
Palmöl . .				91,5	—	94.6
Holzöl . .					96.0	

und die der erfahrene Praktiker nur billigen kann. Wir sehen aber Unterschiede im Spaltresultate bei gleichen Fetten bis zu 13% in den Ergebnissen der Betriebsjahre 1904 und 1909, wozu Benz bemerkt, daß man in der Regel in der ersten Zeit nach Einführung der Fettspaltung nur bis zu einem Gehalt von 82 bis 83% freier Fettsäure zu spalten pflegte, während man später wesentlich weiter gekommen sei, ohne der Farbe der Fettsäure zu schaden. Es ist jedoch nicht recht zu erklären, wieso das geschehen sein soll, denn im Jahre 1909 hat man nicht nur dieselbe Bauart der Druckgefäße, sondern auch häufig noch dieselben Apparate und Nebeneinrichtungen gehabt, wie im Jahre 1904, und auch die Kenntnis der basischen Spaltmittel ist in den fünf Jahren nicht wesentlich gesteigert worden. Es hat sich vielleicht hier um ein Sonderergebnis des von Benz geleiteten Betriebes gehandelt, denn leider ist nicht gesagt, ob die besseren Resultate durch Verlängerung der Spaltdauer, dann erst aufgenommene oder veränderte Vorreinigung oder durch irgendwelche sonstige Maßnahmen erzielt worden sind. Immerhin sind die im Jahre 1909 genannten Ergebnisse solche, die auch heute noch in einem gut geleiteten Autoklavenbetriebe zu fordern und zu erreichen sind.

Völlig einwandfrei erscheint auch die von Kellner[1]) veröffentlichte Tabelle 8 über die Spaltung von Palmkernöl unter 6 at mit Zinkoxyd und ohne Spaltmittel zu sein.

[1]) Deite-Kellner, Das Glyzerin, Berlin 1923, S. 123.

Tabelle 8.

Spaltungsgrad in freier Fettsäure bei Palmkernöl unter 6 at Druck nach Kellner.

Nach Stunden	mit 0,6 % ZnO	Ohne Metalloxyde
0	4,60	4,60
1	47,20	6,50
2	76,50	10,10
3	83,40	12,50
4	86,38	15,40
5	88,50	18,16
6	89,10	20,54
7	90,18	22,40
8	91,30	24,00

In schroffem Gegensatze zu den Angaben von Benz, insbesondere dem, was er über die Spalthöhe in den ersten Jahren der Fettspaltung (gemeint ist das Jahr 1904) sagt, stehen diejenigen anderer Autoren. Bei allen Veröffentlichungen über Spalthöhen fehlt, wenn auch das Fortschreiten der Spaltung zeitlich beobachtet worden ist, jede Angabe über die vorgenommene Vorreinigung und über die auch in handelsüblichen Rohstoffen oft verschiedene Menge von Verunreinigungen, die für die Spalthöhe von ausschlaggebender Bedeutung sind, und über die anfangs zugefügte und schließlich vorhandene Menge von Wasser bzw. Glyzerinwasser, die ja auch im Sinne des Massenwirkungsgesetzes eine Rolle spielt. Aber auch bei Berücksichtigung dieser Ungenauigkeiten kann man sich dem Gedanken nicht verschließen, als habe bei der Ausarbeitung der untenstehenden Tabellen, z. B. der von Lach,[1]) die kritiklos in Ubbelohdes Handbuch übergegangen ist und nach welcher in 12 Stunden mit 3% Kalk bei 10 atü bei der Talgspaltung eine Spalthöhe von 99,3% erzielt worden sein soll, das Bestreben des „corriger la fortune“ mitgewirkt.

Tabelle 9.

Spalthöhen von Talg mit 3% Kalk nach Lach.

Nach Stunden:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
% freie Fettsäure:	35,5	76,0	77,4	84,7	88,6	90,8	94,0	97,4	97,9	99,1	99,3

Wagner hat nach Ubbelohde[2]) in der Fettsäure- und Glyzerinfabrik in Mannheim Palmkernöl mit 0,9% Zinkoxyd+Zink bei 6½ atü laut folgender Tabelle 10 in 8 Stunden auf 96,2% gespalten.

[1]) Lach, Chem. Ztg. 1895, 19, Nr. 51.

[2]) Handb. der Fette und Oele, 1. Aufl., Bd. III, S. 23.

Tabelle 10.

Spalthöhen von Palmkernöl mit 0,9% ZnO + Zinkstaub bei 6½ at nach Wagner.

Nach Stunden:	1	2	3	4	5	6	7	8
% freie Fettsäure:	44,8	65,2	83,5	85,5	93,5	94,4	95,3	96,2

Hefter[1]) veröffentlichte bereits im Jahre 1891 eine Autoklavierungstabelle für Talg mit 3% Kalk oder 2,7% Magnesia bei 10 atü, also unter den von Lach im Jahre 1895 veröffentlichten identischen Bedingungen, und kam nach 10 Stunden zu einem Spaltergebnis von 98,6 bzw. 95,8%, zufolge der zweiten, im Jahre 1897 veröffentlichten Zahlenreihe sogar schon nach 7 Stunden auf 97,5%!

Tabelle 11.

Spalthöhen bei 10 at nach Hefter von Unschlitt (Rohtalg) mit 3% Kalk (I) und von Talg mit 3% Kalk bzw. 2,7% MgO (II).

Nach Stunden	% freier Fettsäure		
	I	II	
		mit 3% Kalk	mit 2,7% MgO
½	58,27		
1	71,90	38,50	27,09
1½	77,90		
2	85,68	77,40	44,70
2½	89,00		
3	93,61	83,90	59,60
3½	95,01		
4	95,65	87,50	70,60
4½	96,20		
5	96,93	88,60	76,90
5½	97,20		
6	97,40	89,30	81,10
6½	97,50		
7	97,50	93,00	86,60
8		97,50	89,90
9		98,10	92,10
10		98,60	95,80

Derartige falsche, bei Anfängern oder Laien unrichtige Vorstellungen erweckende Tabellen und Literaturangaben können recht viel Unheil stiften. Es sind Fälle bekannt, wo der Inhaber oder die kommerzielle Leitung eines Fettspaltungsbetriebes auf Grund der Lachschen oder Hefterschen Angaben von dem unglücklichen Betriebsleiter im regelmäßigen Autoklavenbetriebe Spaltungsresultate von 98 bis 99% ohne Rücksicht auf die Qualität der Rohstoffe verlangte, die bei richtiger Analysendurchführung und bei

[1]) Hefter, Seifenfabr., 1891, S. 666, ders., ibid. 1897, S. 665.

richtiger Bewertung des Begriffes „Spaltungsgrad“ natürlich unerreichbar waren; die unliebsamsten Auseinandersetzungen und selbst Existenzfragen sind schon für manchen Chemiker daraus entstanden. Auch Maschinenfabriken pflegen sich beim Wettbewerb um Aufträge ganz kühne Versprechungen in bezug auf die mit ihren Autoklaven erreichbaren Spalthöhen zu leisten, die dann natürlich nicht eingehalten werden können. Verfasser ist ein Fall bekannt, wo bei der Aufstellung einer Fettspaltungsanlage der Inhaber der Firma von dem Grundsatz ausging, die Maschinenfabrik sollte den Auftrag erhalten, die den höchsten Spaltungsgrad in Aussicht stellte; es entbrannte danach eine Lizitation um halbe Prozente, nicht nur zwischen den Lieferanten von Autoklaven, sondern auch bei der Heranziehung der Vertreter anderer Spaltverfahren.

Im Durchschnitt wird man in der Stearinindustrie bei Verarbeitung hochwertiger Rohstoffe mit einer Spalthöhe von 93—95% rechnen können, in der Seifenindustrie wird man — besonders zu Zeiten niedriger Glyzerinpreise — nicht über 90 und ausnahmsweise 92% ein Auslangen finden. Ob, besonders in der Stearinindustrie, ein Spalten auf zwei Wassern zur Erhöhung des Spaltgrades unter Berücksichtigung der längeren Zeitdauer rentabel ist, muß fallweise entschieden werden.

3. Das Reaktivverfahren.

Durch die Arbeiten und Patente des amerikanischen Chemikers Ernst Twitchell, dessen D.R.P. 114491 vom 6. 3. 1898 stammt, ist eine Umwälzung in die Fabrikation der Fettsäuren gebracht worden, die man allerdings in der ersten Zeit für noch durchgreifender hielt, als sie sich später erwiesen hat. Als Twitchell vorschlug, im offenen Behälter Fette bis zur technisch vollständigen Höhe zu spalten und die praktische Durchführbarkeit des Verfahrens nachwies, dachte man, alle noch vorhandenen kupfernen Druckgefäße als Altmaterial verkaufen zu müssen. Die Erfolge nun, die das Twitchellverfahren zeigte, und die in Europa nicht in letzter Linie der hervorragenden kaufmännischen Tätigkeit der europäischen Vertreter dieses Verfahrens, der Firma Sudfeldt & Co., Berlin, zu verdanken waren, haben hingereicht, die Reaktivspaltung in einer großen Zahl von Betrieben einzuführen, die aus wirtschaftlichen Gründen niemals hätten daran denken können, Autoklaven aufzustellen; einzelne Versuche von Autoklaven besitzenden Firmen, diese durch Twitchellbottiche zu ersetzen, haben allerdings in den meisten Fällen wieder zur Rückkehr zum Autoklaven geführt, und die Referenzenlisten der großen deutschen einschlägigen Apparatebauanstalten beweisen, daß auch jetzt noch immer wieder neue Bestellungen von Druckgefäßen für die Fettspaltung erfolgen; obwohl die Leistungen des dem Twitchellverfahren nachfolgenden Kontaktver-

fahrens „Petroff", das überdies dieselbe europäische Vertretung besitzt, wie seinerzeit das Twitchellverfahren, nach deren Angabe wesentlich verbessert sind, konnten bis heute die Autoklaven nicht nur nicht ausgerottet, sondern nicht einmal an der Entwicklung gehindert werden.

Die Reaktivspaltung, die nach dem im theoretischen Teil Gesagten (vgl. S. 335) ein modifiziertes Säureverfahren ist, besteht aus drei Phasen: der Vorreinigung, der ersten Kochung und der zweiten Kochung.

Die Vorreinigung, die, wie bereits an anderer Stelle erwähnt, für jede Art der Fettspaltung[1]) eine wichtige Vorbedingung ist, ist für die Reaktivspaltung von so einschneidendem Einfluß, daß sie nicht eigentlich als Vorbehandlung, sondern als wesentlicher Bestandteil des Verfahrens selbst gewertet werden kann. Das gereinigte Fett wird sodann unter Zusatz des emulgierend wirkenden Reaktivs in stark verdünnter Schwefelsäure gekocht, bis das Sauerwasser sich mit einer bestimmten Menge Glyzerin angereichert hat. Wenn dieser Punkt erreicht ist, würde eine weitere Anreicherung von Glyzerin im Säurewasser nicht mehr in nennenswertem Maße stattfinden (Massenwirkungsgesetz); man läßt deshalb dieses Wasser ab und leitet den dritten Teil der Operation ein, indem man angesäuertes Frischwasser mit einem geringeren Zusatz von Reaktiv dem Spaltgut zusetzt und neuerdings kocht, bis die höchstmögliche Menge des aus dem Fett abspaltbaren Glyzerins in dieses zweite Kochwasser gegangen ist.

Aus historischen Gründen sei die dem Urpatent von Twitchell zugrunde liegende Beschreibung wörtlich angeführt:

„Zur Herstellung des Spaltmittels mischt man eine Fettsäure, beispielsweise Handelsölsäure, mit irgendeinem Gliede der aromatischen Reihe, wie z. B. mit Benzol, Phenol, Naphthalin usw., im wesentlichen in ihren Molekulargewichten entsprechenden Mengen, da dieses Verhältnis die besten Resultate ergibt. Hierauf wird das Gemisch mit Schwefelsäure behandelt und stehen gelassen, bis sich die Reaktion vollzogen hat. Dann wird zur Auswaschung der überschüssigen Schwefelsäure Wasser zugegeben, worauf die gebildete Verbindung sich als ein klares Oel an der Oberfläche der Säure abscheidet und zur Weiterverwendung leicht entfernt werden kann. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt nach den Angaben des Erfinders nach folgender Gleichung:

$$C_6H_6 + C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 = C_6H_4\,(HSO_3) \cdot C_{18}H_{35}O_2 + H_2O.$$

Das so erzeugte Oel ist eine wohlausgesprochene chemische Verbindung und bildet eine Verbindung des Schwefelsäureradikals mit der Fettsäure und dem aromatischen Körper und soll in folgendem als „aromatische Sulfofettsäure" bezeichnet werden. Natürlicherweise kann auch hier eine ganze Reihe solcher Verbindungen hergestellt werden, entsprechend den Gliedern der Fettsäurereihe und der aromatischen Reihe, welche mit der Schwefelsäure behandelt und durch die doppelte Wirkung

[1]) Die Vorreinigung erübrigt sich selbstverständlich bei der Säurespaltung und in einzelnen Fällen auch bei der Hochdruckspaltung bei Temperaturen von 220° und darüber, bei welchen die Eiweiß- und Schleimstoffe koagulieren und sedimentieren.

des Schwefelsäureradikals in eine wohlausgesprochene Klasse von chemischen Verbindungen umgewandelt werden. Eine allgemeine Formel für diese Verbindungen wäre a · (HSO_3) · $C_{18}H_{35}O_2$, in welcher a dem aromatischen Rest entspricht.

Das vorliegende Verfahren der Zerlegung der Fette bzw. Oele in Glyzerin und Fettsäuren wird nun vorzugsweise in folgender Weise ausgeführt:

In ein offenes Gefäß wird eine bestimmte Menge geschmolzenes Fett bzw. Oel eingebracht, dann ein Prozent eines der oben genannten Produkte, entweder der Sulfofettsäure oder der aromatischen Sulfofettsäure zugesetzt, worauf die Masse sorgfältig durcheinander gerührt und nach Zusatz von 50 Prozent Wasser, vorzugsweise durch Einleiten von Dampf, welcher gleichzeitig das durch Verdampfung verloren gehende Wasser ersetzt, zum Kochen erhitzt wird. Die Zeitdauer des Kochens richtet sich ganz nach der Menge des zugesetzten Reagens. Ist 1 Prozent desselben in Anwendung gebracht, so wird der Kochprozeß vorteilhaft während 12 bis 20 Stunden fortgesetzt. Sind dagegen 5 Prozent zugesetzt, so dauert der Kochprozeß 5 bis 12 Stunden. Der Grund, weshalb ein größerer Prozentsatz nicht zugesetzt wird, besteht lediglich darin, daß die Kosten des Verfahrens dadurch vergrößert werden.

Nach Beendigung des Kochprozesses wird das Glyzerin und das Wasser vom Boden des Behälters abgezogen. Enthält das zu zerlegende Fett keine freie Fettsäure, so ist es erforderlich, etwas von derselben zuzusetzen, um die Löslichkeit des die Zerlegung bewirkenden Produkts im Fett zu vermehren.

Die durch die Zerlegung gebildeten Fettsäuren werden dann aus dem Behälter abgelassen und sind für die Verwendung in Seifen- oder Kerzenfabriken fertig. Sie können natürlich, wenn sie weiter verarbeitet werden sollen, auch in der bekannten Weise raffiniert werden.

Das soeben beschriebene Verfahren läßt eine Reihe von Abänderungen zu. So kann beispielsweise mehr Wasser angewendet werden; je geringer jedoch die verwendete Wassermenge ist, desto geringer braucht auch die Eindampfung zur Wiedergewinnung des Glyzerins zu sein. Nach dem ersten Kochen wird eventuell die erste Wassermenge abgezogen und eine neue Menge zugesetzt. Dann wird die Masse wieder einige Stunden gekocht und diese Flüssigkeit wieder abgezogen, um als erste Flüssigkeit zum Kochen einer weiteren Menge der mit der Sulfofettsäure in der beschriebenen Weise gemischten Fette oder Oele verwendet zu werden. Es ist durchaus nicht erforderlich, das Gemisch zu kochen, vielmehr tritt die Zersetzung schon unterhalb des Siedepunktes des Wassers ein, wenn es gut umgerührt wird. Natürlicherweise kann diese Operation auch durch Kochen unter Druck ausgeführt werden; dies ist jedoch überflüssig, da dadurch nur die Kosten erhöht werden, ohne einen entsprechenden Vorteil zu erzielen.

Eine weitere Abänderung des vorliegenden Verfahrens würde darin bestehen, die Sulfofettsäuren direkt dem Wasser zuzusetzen und dann das geschmolzene Fett bzw. Oel mit dem Wasser sorgfältig zu mischen. Diese Arbeitsweise läßt sich jedoch nicht so schnell durchführen wie die erstbeschriebene.

Das vorliegende Verfahren ist einfach, billig und wirksam und bietet gegenüber den unter Benutzung von Druckgefäßen arbeitenden Verfahren den Vorteil, daß es, ohne kostspielige Apparate zu erfordern, ausgeführt werden kann. Auch wird nach dem vorliegenden Verfahren

ein größerer Prozentsatz an Fettsäuren erhalten, und zwar sind die letzteren reiner und weniger mißgefärbt, als bei dem für den gleichen Zweck bisher benutzten Säureprozeß.

Auch das Glyzerin wird ohne wesentliche Färbung gewonnen und bedarf ebensowenig wie die Fettsäuren einer weiteren Raffination; schon allein hierauf beruht eine wesentliche Ersparnis gegenüber den älteren Verfahren. Schließlich ist zur Ausführung des vorliegenden Verfahrens keine teure Maschinenanlage erforderlich, deren Reparatur gleichfalls beträchtliche Ausgaben verursacht. Die Wirkungsweise der in der Beschreibung als Sulfofettsäuren bezeichneten Substanzen hält der Erfinder für eine katalytische, da eine geringe Menge derselben genügt, um eine große Menge Fett zu zerlegen."

Es ist von Interesse zu beachten, daß im vorletzten Absatz der Twitchellschen Patentbeschreibung gesagt ist, daß die Fettsäuren „weniger mißgefärbt sind, als bei dem für den Zweck bisher benutzten Säureprozeß". Bei dem „Säureprozeß" sind sie allerdings schwarz! Einen Vergleich der nach seinem Verfahren hergestellter Fettsäuren mit denen der Druckspaltung hat Twitchell selbst in seiner Patentschrift nicht gezogen.

Wie vielen patentrechtlichen Schwierigkeiten ein zweites Patent desselben Erfinders, das D.R.P. 365 522 aus dem Jahre 1912 begegnete, ergibt sich schon aus der Diskrepanz zwischen dem Anmeldungs- und Erteilungstermin, die hier zehn Jahre auseinanderliegen. Diese Patentschrift lautet:

„Durch die Patentschrift 114 491 ist es bekannt geworden, daß sulfoaromatische Fettsäuren, wie solche durch Behandeln eines Gemisches einer Fettsäure und eines aromatischen Körpers, z. B. Naphthalin mit Schwefelsäure, in Form eines Oeles erhalten werden, ein vorzügliches Spaltmittel für Fette oder Oele darstellen. Trotzdem besitzt dieses Spaltmittel gewisse Mängel, welche darin bestehen, daß die damit erhaltenen Fettsäuren erheblich dunkler sind als das Ausgangsmaterial und daß das andere Spaltungsprodukt, das Glyzerin, nicht unbedeutende Mengen von Sulfosäuren des verwendeten aromatischen Körpers enthält, welche das Glyzerin verunreinigen und seine Weiterverarbeitung erschweren. Außerdem riecht das Spaltmittel stark nach schwefliger Säure, was bei der Verarbeitung als lästig empfunden wird.

Von der Erkenntnis ausgehend, daß diese Mängel die Folgen einer Verunreinigung des eigentlichen Spaltmittels, nämlich der sulfoaromatischen Fettsäure durch Sulfosäuren des verwendeten aromatischen Körpers sowie von verteerter freier Fettsäure sind, wurde nun gefunden, daß man nicht allein diese Mängel fast ganz beseitigen, sondern auch die Wirksamkeit des Spaltmittels ganz erheblich steigern kann, wenn man dasselbe in der nachstehend beschriebenen Weise weiter behandelt.

Zunächst kocht man das ölige Spaltmittel mit einer Lösung von Kochsalz oder dergleichen auf, wodurch die freien Sulfosäuren in ihre Natronsalze übergeführt und gleichzeitig von dem größten Teil der in dem rohen Spaltmittel noch enthaltenen freien Schwefelsäure befreit werden. Außerdem findet eine Trennung der sulfoaromatischen Fettsäure von den Sulfosäuren des aromatischen Körpers dabei statt, indem die Natronsalze dieser Säuren in salzhaltigem Wasser leicht löslich sind, während sich das schwer lösliche Natronsalz der sulfoaromatischen Fettsäure abscheidet. Diese wird hierauf in einem geeigneten Extraktions-

apparat mit Benzol, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff oder einem anderen geeigneten organischen Lösungsmittel behandelt, wobei die in dem öligen Ausgangsprodukt enthaltenen Mengen freier Fettsäure entfernt werden. Dieses hat sich als sehr wichtig herausgestellt, da diese Fettsäure durch Behandlung mit starker Schwefelsäure sehr stark schwarz gefärbt ist und daher die Hauptursache der Verunreinigung der beim Spalten der Fette entstehenden Fettsäuren darstellt. Es hat sich nun gezeigt, daß sich diese freie und verteerte Fettsäure vollkommen von der sulfoaromatischen Fettsäure, dem eigentlichen Spaltmittel, trennen läßt, wenn man die letztere nach erfolgtem Ueberführen in ein Salz mit solchen Lösungsmitteln für Fettsäuren behandelt, welche, wie die oben genannten, die sulfoaromatischen Fettsäuren nicht lösen. Nach erfolgter Extraktion wird das Salz der sulfoaromatischen Fettsäure in Wasser gelöst und dieselbe aus der Lösung mit einem entsprechenden Salz, z. B. Tonerdesulfat, Chlorbarium, Chlorkalzium, Magnesiumsulfat oder dergleichen, in Form eines schwer löslichen Salzes ausgefällt. Dieses kann zur weiteren Reinigung mit Wasser gewaschen werden und stellt dann eine schwere ölige Flüssigkeit dar. Trocknet man diese in geeigneter Weise, so erhält man ein festes harzartiges Produkt, das sich pulvern läßt. Die Herstellung eines Spaltmittels aus sulfoaromatischen Fettsäuren in dieser Form stellt für die Technik des Fettspaltens mit sulfoaromatischen Fettsäuren einen großen Fortschritt dar, da dasselbe doppelt so wirksam ist als das bisher bekannte und verwendete Präparat, dabei völlig geruchfrei und ein weit helleres Spaltprodukt liefert als das Ausgangsmaterial. Die Möglichkeit, das Spaltmittel in fester Form verschicken zu können, ist ein weiterer großer Vorteil.

Das feste Spaltmittel wird in der gleichen Weise angewendet wie das flüssige, doch muß dazu das Salz der sulfoaromatischen Fettsäure zunächst zersetzt werden, was zweckmäßig erst im Spaltbottich selbst durch Zugabe der entsprechenden Menge einer Säure geschieht. Hierzu wählt man vorteilhaft eine solche Säure, die mit der an die sulfoaromatische Fettsäure gebundenen Base ein unlösliches Salz bildet, da sich dieses dann im Spaltbottich zu Boden setzt und von dem Glyzerinwasser leicht getrennt werden kann."

Schließlich folgte noch, im Jahre 1914 angemeldet, das D.R.P. 385 074, das erst im Jahre 1923 zur Erteilung gelangte, dessen Erlangung also ebenfalls große Schwierigkeiten bereitet hat. Es behandelt die Darstellung eines Spalters aus Naphthensulfosäuren, die bei der Roherdölraffination abfallen, und die dann nach ihrer Reinigung über das Natriumsalz in das Barium- oder Kalziumsalz übergeführt werden.

Als im Jahre 1913 das Twitchellsche Stammpatent ablief, wurde natürlich nicht nur versucht, das freigewordene Verfahren zu benützen, sondern auch andere Verfahren zur Darstellung ähnlicher Reaktive tauchten in großer Zahl auf.

Die Leistungen der genannten Spalter, denen sich eine ganze Anzahl anderer anschließt, die meist nach kurzem Dasein wieder aus dem Markte verschwanden (Gouda-, Idrapid-, Bisefa-Spalter u. a. m.), sind von dem neuesten Produkte auf diesem Gebiete, dem schon erwähnten Petroff-Kontaktspalter in jeder Beziehung übertroffen worden.

Das Original-Twitchellreaktiv wird heute offiziell nicht mehr in den Handel gebracht, auch nicht die oben genannten Nachfolger. Es gibt aber noch eine Reihe von Betrieben, die sich wegen der geringeren Kosten und um nicht mit den bestehenden Patenten für die übrigen Spalter in Konflikt zu kommen, ihr Reaktiv nach den ersten Angaben von Twitchell selbst herstellen.

Noch vor dem Erlöschen von dessen Schutzfrist erhielten dann Sudfeldt und Happach das D.R.P. 310 455, nach welchem sie den unter dem Namen „Kontaktspalter" bekannt gewordenen Spalter herstellten.

Anmeldungs- und Erteilungsdatum dieses Patentes liegen ebenfalls acht Jahre auseinander. Es besteht in der Anwendung von aus Erdöl oder dessen Destillaten gewonnenen organische Sulfosäuren; die technisch reinen so erhaltenen Produkte sollen nun mit Aether oder Benzol digeriert werden, um die Sulfosäuren herauszulösen, die nach Entfernung des Lösungsmittels chemisch rein zurückbleiben; sie bilden eine feste oder schmierige Masse mit der Eigenschaft, schon in geringeren Mengen (½ bis 1%) fettspaltend zu wirken. Außer diesem Vorzug gegenüber den aromatischen Sulfofettsäuren des Twitchellverfahrens sollen die mit diesem Reaktiv erhaltenen Fettsäuren auch heller sein, und es soll das Spaltmittel nach jedem Spaltprozeß regeneriert werden können. Das Verfahren dürfte jedoch das Versprochene nicht gehalten haben, denn die Firma Sudfeldt scheint es aufgegeben haben und sich auf den Vertrieb des weiter unten beschriebenen „Petroff"-Kontaktspalters zu beschränken.

Die Vereinigten Chemischen Werke Charlottenburg benutzten zur Herstellung ihres „Pfeilringspalters" das D.R.P. 298 773.

Nach diesem wird der Spalter hergestellt, indem 100 kg gehärtetes Rizinusöl mit 100 kg Naphthalin zu einem feinen Pulver vermahlen und alsdann sukzessive unter Rühren in 400 kg Schwefelsäure von 66° eingetragen werden, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen soll. Nach Bildung einer gleichmäßigen Lösung wird die ganze Masse mit 800 Liter Wasser von Zimmertemperatur gut durchgerührt, wobei sich dann zwei Schichten bilden, eine untere, enthaltend verdünnte Schwefelsäure, und eine obere, die nach Befreiung von unwirksamen Bestandteilen, z. B. durch Filtrieren, den Spalter darstellt. Er besteht somit im wesentlichen aus einem Sulfurationsprodukt des gehärteten Rizinusöls.

Der Idrapidspalter von Schrauth (seinerzeit von der Riedel A.-G., Berlin, in den Handel gebracht) bestand im wesentlichen aus Oktohydro-Anthrazensulfosäure. Auf die Kontroverse, ob auch dieser Spalter kein chemisch definiertes reines Produkt ist, sei hier mangels eines praktischen Interesses nicht eingegangen.[1]) Selbstverständlich ist, daß ein wirklich reiner, gleichmäßig zusammengesetzter, vor allem von pechartigen Verunreinigungen freier Spalter die höchste Gewähr für helle Farbe der gespaltenen Fettsäure und geringen Aschengehalt des Glyzerins bieten würde.

[1]) Siehe auch Seite 108.

Andere Spalter sind dann noch der Cymolspalter, der — praktisch wohl wenig verwendet — ähnlich wie der Twitchellspalter, jedoch mit dem aus der Sulfitzellulosefabrikation als Abfallprodukt stammenden Paramethyl-Isopropylbenzol (Cymol) und Oelsäure hergestellt wird.

In neuester Zeit ist noch der Divulsonspalter der I. G. Farbenindustrie A.-G. hinzugekommen, mit dem ohne Schwefelsäurezusatz gearbeitet wird, über dessen Zusammensetzung, Herstellung und Betriebserfolge Veröffentlichungen oder eigene Erfahrungen nicht vorhanden sein dürften.

Der neuestens von der Firma Sudfeldt & Co. in den Handel gebrachte, bereits mehrfach genannte „Kontakt-Spalter Patent Petroff" wird nach dem D.R.P. 412822 des Moskauer Professors I. Petroff in der folgenden Weise hergestellt: gleiche Teile saueren Abfallteers, wie er beispielsweise bei der Raffination der Petroleumdestillate kaukasischer Naphtha mit rauchender Schwefelsäure anfällt, und Wasser werden drei bis vier Stunden im Autoklaven bei einem Druck von 20 at erhitzt und das so gewonnene, auf dem Wasser schwimmende Oel von diesem getrennt, gewaschen und im Vakuum mit bis auf 200° überhitzten Wasserdampf destilliert; das vom Wasser getrennte Destillat wird mit annähernd der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure behandelt, die gebildeten Sulfosäuren werden von der überschüssigen Schwefelsäure befreit und durch Extraktion mit Benzin oder durch Ausscheiden mit etwas Alkohol von den unveränderten Kohlenwasserstoffen getrennt.

Der Petroffspalter ist flüssig, daher leicht dosierbar, und hellfarbig.

Vorreinigung.

Die dem eigentlichen Spaltvorgang vorhergehende Reinigung der Fette, d. h. die Befreiung von kolloid verteilten oder gelösten Stoffen, Schmutz, Schleim, Eiweiß, Kalk, Salzen und dgl., ist, wie bereits erwähnt, was aber nicht oft genug gesagt werden kann, das Wichtigste des ganzen Prozesses. Es ist bekannt, daß sämtliche Beanstandungen von Reaktivspaltern von den Lieferanten mit dem stereotypen Hinweis auf schlechte Vorreinigung beantwortet werden; in den weitaus meisten Fällen ist dies auch berechtigt, besonders bei Abfallfetten, Soapstocks, schlechten Tranen usw., die der Reaktivspaltung die größten Schwierigkeiten entgegensetzen. Es soll aber nicht verschwiegen werden, daß auch Minderleistungen von Reaktivspaltern gegenüber übertriebenen Anforderungen und Versprechungen nicht immer ganz berechtigt auf das Gebiet der schlechten Vorreinigung abgeschoben werden.

Nur sehr reine, von den Herstellern raffinierte Fette und Oele können ohne besondere Vorreinigung in die Reaktivspaltung gehen, obwohl man auch hier oft gut tut, mit konzentrierten Lösungen von Salzen noch einmal nachzuwaschen, um noch enthaltene Spuren von Schleimstoffen zur Koagulation zu bringen.

Als günstigste Art der Vorreinigung wird empfohlen, die Fette im Waschbehälter auf 50 bis 60° C zu erwärmen, das eventuell aus dem Ausblasedampf kondensierte Wasser zu entfernen, weil dessen Menge nicht genau kontrolliert werden kann, dann mit einem Dampfstrahlgebläse bis zum Sieden zu erhitzen und sodann in dünnem Strahl je nach der Qualität des Fettes oder Oeles die durch Versuche bestimmte Menge von ¼ bis ½ Prozent Schwefelsäure von 60° Bé zuzufügen soweit, daß eine Verfärbung oder ein sonstiger Angriff auf das Neutralfett nicht stattfinden kann. Die zum Kochen zu verwendende Dampfmenge bzw. die entstehende Kondenswassermenge läßt sich nur durch Erfahrung feststellen, da sie von verschiedenen Faktoren, z. B. der Außentemperatur, der Trockenheit des Dampfes usw. abhängt. Durch Erfahrung und praktische Versuche sollen die Bedingungen festgestellt werden, damit bei Anwendung von 1% 60gradiger Schwefelsäure das abgesetzte Säurewasser 10° Bé besitzt; sein spezifisches Gewicht kann aber bei einzelnen Oelen, die reichlich Schleimstoffe enthalten, auch bis 20° Bé steigen. Nach dem Zusatz der Säure wird noch etwa eine Stunde weiter gerührt und dann einige Stunden absitzen gelassen.

Unreine Fette, z. B. Transtearine oder minderwertige Trane, Soapstocks, Küchen- oder sonstige Abfallfette zeigen eine besondere Tendenz zur Emulsionsbildung beim Auswaschen mit Schwefelsäure; die Entfernung dieser Emulsionen gehört zu den schwierigsten Kapiteln der Fettsäurefabrikation. Vor der Verarbeitung solcher Fettstoffe ist es stets angezeigt, den Betriebsverhältnissen möglichst angepaßte Vorreinigungsversuche im Laboratorium vorzunehmen, um die zur Vermeidung und zur Trennung von Emulsionen günstigsten Bedingungen praktisch festzustellen. Besonders die Zerstörung der Emulsion ist weitestgehend von der Temperatur abhängig, die nur empirisch günstigst festgestellt werden kann. Im übrigen sei bezüglich der Emulsionen auch auf das im theoretischen Teil Gesagte hingewiesen.

Für die Zwecke der Schmierseifenfabrikation, für die Leinöl oder Sojaöl besonders blank vorgereinigt werden muß, um hellste Fettsäuren und daraus hellste und transparenteste Schmierseifen zu ergeben, gibt die Firma Sudfeldt & Co. folgende Reinigungsvorschrift:

Die Oele werden so vorsichtig in den Waschbehälter befördert, daß kein Wasser mit in den Behälter gelangt. Im Winter bei kalter Lagerung des Oeles ist es angebracht, das kalte Oel mittels indirekter Dampfschlange auf 20° C zu erwärmen, damit es nicht zu dickflüssig ist. Dem kalten Oel werden dann 2—3% Schwefelsäure 60° Bé in dünnem Strahl unter intensivstem Rühren zugegeben. Das Durchmischen erfolgt bei kleinen Mengen von Hand mittels Holzkrücke, aber besser unter Verwendung eines Luftstromes, der durch einen Kompressor erzeugt wird. Das Oel verfärbt sich nach kurzer Zeit bei normaler Wirkung und zeigt ein trübes und mißfarbiges Aussehen. Das so behandelte Oel überläßt man über Nacht der Ruhe,

und das reine Oel wird dann am nächsten Morgen in den Spaltbottich abgelassen. Die eventuelle schwärzliche Färbung dieses Oeles wird hervorgerufen durch verkohlte Eiweiß- und Schleimsubstanzen und verschwindet bei der Spaltung vollständig. Wenn eine entsprechende Einrichtung vorhanden, ist es vorteilhaft, das Oel nach dem Abziehen noch mit Wasser möglichst säurefrei zu waschen. Man spart dann an Neutralisationsmitteln und erhält sehr schöne Fettsäuren. Die am Boden des Waschbehälters nach Abziehen des Oeles zurückbleibende schwarze Schicht enthält nur noch geringe Mengen Oel, das sich beim Lagern in einem Behälter oberhalb des spezifisch schwereren Satzes gut abscheidet.

Arbeitsweise.

Die so vorgereinigten Neutralfette werden dann in dem mit einem Deckel versehenen Spaltbehälter gebracht, in welchem sich schon die erforderliche Menge Wasser, Reaktiv und Schwefelsäure befinden, auf Siedetemperatur erwärmt und der ersten Kochung unterworfen. Es wird bereits während des Zulaufens durch die im Behälter befindliche offene Schlange soviel Dampf gegeben, daß das Fett sich dauernd in Wallung befindet. Wenn die ganze Fettmenge in dem Spaltbottich ist, wird der einströmende Dampf soweit abgedrosselt, daß ein ganz ruhiges Wallen der Masse stattfindet.

Durchschnittlich wird die im Spaltbehälter befindliche Wassermenge 40% des Spaltgutes betragen, die Reaktivmenge ½% und der Zusatz von 60gradiger Schwefelsäure ¼%. Die zu Anfang zugesetzte Wassermenge ist für den ganzen Verlauf der Spaltung von ebenso großer Wichtigkeit, wie die Menge des angewendeten Reaktivs und ist außer von den bereits bei der Vorreinigung erwähnten Umständen auch noch von der Art des Spalters abhängig. Die hier angegebenen Zahlen beziehen sich auf den besten zurzeit im Handel befindlichen Spalter, den Petroff-Kontaktspalter.

Je weniger wirksam das Reaktiv ist, um so größer muß seine Menge und um so geringer die zugefügte Wassermenge sein, weil diese sich während der längeren Spaltdauer durch das Kondenswasser vermehrt.

Abhängig ist aber schließlich auch die anfängliche und schließliche Wassermenge von dem rechnerisch aus den Analysendaten zu bestimmenden Glyzeringehalt des Rohmaterials; denn bei einer bestimmten Glyzerinkonzentration des Wassers wird die Spaltung, wie schon erwähnt (vgl. S. 107, ferner S. 332) nicht mehr fortschreiten; je größer der Glyzeringehalt, um so größer muß deshalb die zugefügte Wassermenge sein. In der Praxis wird allerdings gerade auf diesen Punkt oft kein Wert gelegt.

Erfahrungsgemäß soll das Glyzerinwasser eine Konzentration von 20% besitzen. Wird dieser Prozentgehalt erreicht, ehe der erwünschte Spaltungsgrad eingetreten ist, so schreitet die Spaltung zwar auch noch bei weiterem Kochen fort, aber nur in sehr verlangsamtem Maße, und nur insoweit sich durch Dampfkondensation neues Wasser bildet, das dann verdünnend wirkt, so daß es weiter Glyzerin aufzunehmen in der Lage ist.

Man ersieht aus diesen Darlegungen, daß die Reaktivspaltung noch viel weniger als die Druckspaltung in allen Fällen nach einem bestimmten „Rezept" vorgenommen werden kann, wie das so oft angenommen wird, und wonach auch in den Fragekästen von Fachzeitschriften immer wieder gefragt wird, sondern daß es sich hier um eine Kombination einer ganzen Reihe von Faktoren handelt, von denen die Aenderung des einen zwangsläufig auch die Aenderung des anderen bedingt.

In der Regel ist nach einer Kochdauer von 10 bis 20 Stunden bei guten Fetten ein Spaltungsgrad von 85 bis 88% erreicht; wenn an Stelle von ½% ein Zusatz von 1% des Reaktivs genommen wird, kann die Spaltdauer auf die Hälfte der angegebenen Zeit herabgedrückt werden, natürlich aber unter der Voraussetzung auch sonstiger günstiger Faktoren.

Die Menge der 60grädigen Schwefelsäure soll auf die Hälfte der Reaktivmenge bemessen werden, die Dampfzufuhr derart, daß am Ende der ersten Kochung sich das Verhältnis von Fettsäure zu Wasser ungefähr wie 5 zu 3 ergibt, nachdem es beim Ansatz günstigst 5 zu 2 war. Der Glyzeringehalt braucht unter normalen Verhältnissen nicht unter 15% zu liegen; das Glyzerinwasser soll sich in ein bis zwei Stunden nach Beendigung der Kochung klar absetzen.

Zur Verhütung der Verfärbung der Fettsäuren ist dafür zu sorgen, daß während des Spaltvorganges Luftzutritt zu den Fettsäuren nicht stattfindet, was am besten dadurch erreicht wird, daß ständig ein schwacher Dampfstrom gegen die Oberfläche des Spaltgutes im bedeckten Spaltbottich geblasen wird.

Das D.R.P. 310 387 (Happach und Sudfeldt) behauptet zwar, daß diese Maßnahme nicht nötig sei, und daß der erwähnte schädliche Einfluß des Luftsauerstoffes besonders dadurch beseitigt werden könne, daß die durch die Spaltung mit Sulfosäuren erhaltenen dunkelfarbigen Fettsäuren einer kräftigen Einwirkung des Luftsauerstoffes ausgesetzt werden, z. B. einem durch die geschmolzene oder erwärmte sauere Masse geblasenen Luftstrom; die Fettsäuren sollen alsdann bisweilen zunächst noch stärker nachdunkeln, dann aber rasch hellfarbig werden, bis sie schließlich die Farbe des Ausgangsmaterials, mitunter sogar eine noch hellere Farbe annehmen. Vor dem Durchblasen muß die Fettsäure von Wasser, Glyzerin, Schwefel- und Sulfosäure (Reaktiv) getrennt werden. Wenn auch derartige Erfolge bei dieser Behandlung gelegentlich bei einzelnen besonders geeigneten Fetten eingetreten sein mögen, muß man doch im allgemeinen den Angaben mit Mißtrauen begegnen; es würde sonst

wohl kaum jemanden mehr geben, der ein anderes Verfahren anwenden würde.[1])

Nach dem Absitzen wird das Glyzerinwasser der ersten Kochung abgelassen und erneut Frischwasser, etwa 10 bis 20%, unter wiederholtem Aufkochen der Fettsäure zugegeben. Bei Verwendung minderer Reaktive wird hierbei ein erneuter Zusatz desselben vorgenommen, der aber bei guten Spaltern und sorgfältiger Arbeit nicht nötig ist, denn das Reaktiv wird sich nach den bekannten Verteilungsgesetzen zwischen verschiedenen Lösungsmitteln hauptsächlich in der Fettsäure befinden, in welcher es leichter löslich ist, als in dem Glyzerinwasser.

Durch die zweite Kochung wird der Spaltungsgrad noch um einige Prozente, je nach der Zeitdauer dieser Kochung erhöht. Wieweit man den Spaltungsgrad treibt, wird letzten Endes Kalkulationssache und durch den Verwendungszweck der Fettsäuren bedingt sein. Für die Seifenfabrikation spielt ein erhöhter Spaltungsgrad keine Rolle; für die Stearin-Oleinfabrikation wird die alleinige Reaktivspaltung zur Herstellung von Saponifikatfettsäuren wohl selten verwendet werden, und wo eine Nachspaltung mit Schwefelsäure (Azidifikation) stattfindet, kommt es auf ein Prozent Spalthöhe mehr oder weniger auch nicht an. Das Hochtreiben des Spaltungsgrads im Interesse einer erhöhten Glyzeringewinnung ist ein recht problematisches Bestreben und erfordert genaueste Ueberlegung und Kalkulation unter Zugrundelegung des jeweiligen Glyzerinpreises, ganz abgesehen davon, daß eine zu hoch getriebene Reaktivspaltung auch ungünstig auf die Farbe der Fettsäuren wirkt. Meist begnügt man sich daher mit Spalthöhen, die zwischen 91 und 92%, oft auch solchen, die um 90% liegen. Für die in großen Mengen konsumierten „hochgespaltenen“ Fettsäuren zur Herstellung konsistenter Schmiermittel werden Spaltungsgrade von nur etwa 85—88% verlangt. Leinölfettsäuren z. B., die aus bestem Leinöl in den Oelfabriken selbst durch Reaktivspaltung erzeugt werden, werden mit einem Fettsäuregehalt von 95—96% geliefert. Debatten über Spalthöhen in den Fachzeitschriften, auf die wir noch bei der Betriebsanalyse eingehen werden, haben deshalb nur theoretischen Wert und werden oft nur zum Zwecke des Wettbewerbs von einseitig interessierten Kreisen geführt.

Nach Beendigung der zweiten Kochung läßt man das schwache Glyzerinwasser absitzen und verwendet es zweckmäßig zum Ansetzen der ersten Kochung späterer Chargen. Die Fettsäure wird mit einer geringen Menge Soda, die zur Neutralisation der zugegebenen bzw. durch Zersetzung der Sulfosäuren sich bildenden Schwefelsäure ausreicht, aufgekocht. Früher wurde zu diesem Zwecke Bariumkarbonat vorgeschlagen, doch erfüllt Soda den Zweck billiger. Besondere Sorgfalt auf die Sodamenge, die Sudfeldt mit 5 g auf

[1]) Allerdings wird der Effekt von anderer Seite bestätigt; so wurde er (nach H. Heller, Ubbelohde Bd. III, 1. Teil, 2. Aufl., S. 49) bereits vor der Patenanmeldung in einer großen deutschen Fabrik gefunden und angewendet.

100 kg Fettsäure, berechnet auf reines Na_2CO_2, angibt, braucht nicht gelegt zu werden, auch ein nicht zu großer Ueberschuß an Soda spielt keine Rolle. Die erfolgte Neutralisation wird mit Methylorange kontrolliert.

Wenn die Fettsäure sofort nach dem Spalten gebleicht werden soll, wird die Bleichung meist mit Decrolin (Benzoylperoxyd) oder Wasserstoffperoxyd — andere Bleichmittel kommen kaum in Frage — im Spaltbottich selbst durchgeführt.

Apparatur zur Reaktivspaltung.

Wie bereits S. 103 gesagt, ist der ausschlaggebende Vorzug der Reaktivspaltung die, nur aus mit Deckeln versehenen hölzernen Behältern mit kupfernen inneren und äußeren Rohrleitungen bestehende billige Apparatur. Als das Verfahren eingeführt wurde, war man der Ansicht, nur Holzbehälter verwenden zu können, da Blei den Twitchellspalter vergifte; es ist das aber, wie die praktische Betriebserfahrung zeigte, nicht zugetroffen, und auch schon in der ersten Zeit wurden große, mit Blei ausgekleidete Behälter verwendet, da das Arbeiten in hölzernen Behältern der dauernden Leckagen wegen in vielen Betrieben nicht beliebt wurde.

Wenn seinerzeit unzufriedenstellende Resultate auf die Bleiauskleidung eiserner oder hölzerner Spaltbottiche zurückgeführt worden sind, so sind über die Berechtigung dieses Schlusses jedoch keine genauen Vergleichsergebnisse veröffentlicht worden. Heute denkt man an die Verwendung unverbleiter Holzgefäße nur aus Ersparungsgründen bei der Anschaffung.

Die Spaltanlage besteht grundsätzlich aus dem Waschbehälter, der beliebige Form hat und mit Blei ausgelegt ist. Er besitzt direkte und indirekte Dampfschlange, am besten aus Hartblei oder Kupfer und ein Körtingsches Dampfrührgebläse, falls Druckluft nicht zur Verfügung steht. Dampfschlangen aus Weichblei sind nicht empfehlenswert, weil sich die Dampflöcher sehr bald ausweiten. Ein Anschluß an den Luftkompressor ist zu empfehlen, um auch ohne Dampf rühren zu können, zumal sich bei den hier in Frage kommenden Temperaturen und der kurzen Zeitdauer des Rührens nachteilige Wirkungen des Luftstroms noch nicht geltend machen können.

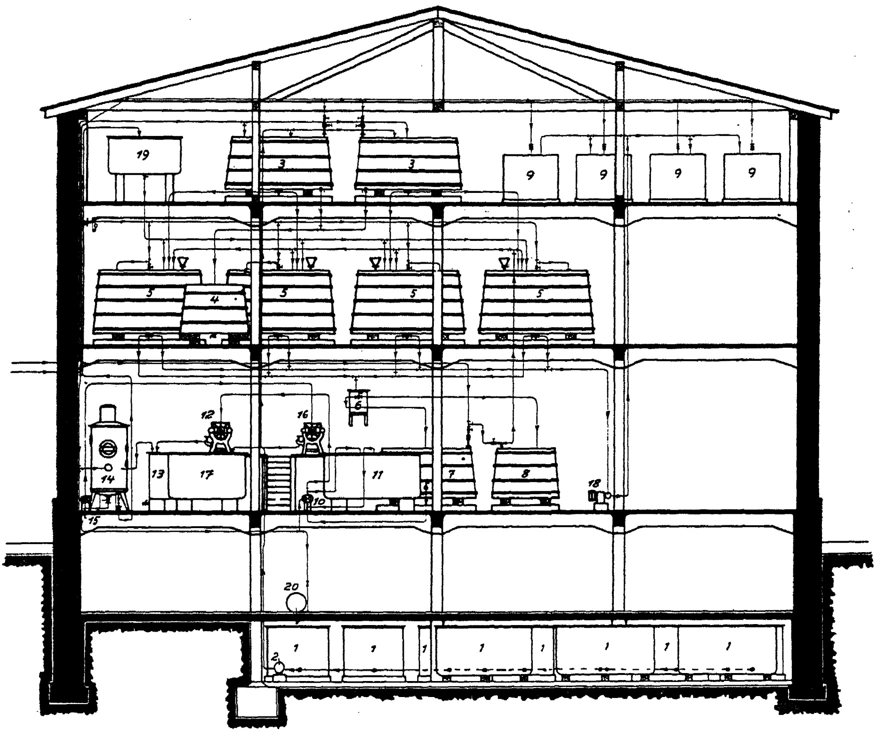
Der Inhalt des Waschbottichs soll ungefähr drei Viertel vom Inhalt des Spaltbottichs betragen.

Der Spaltbottich wird aus Pitchpineholz hergestellt; wenn die erhöhten Kosten einer Verbleiung getragen werden können, sollten besser verbleite Gefäße verwendet werden; die Pitchpinebottiche sind runde Gefäße; verbleite Spaltbottiche werden meist wegen der besseren Raumausnutzung mit viereckigem Querschnitt hergestellt. Die Spaltbottiche sollen mit einem Deckel versehen sein, um Luftzutritt während der Spaltung möglichst zu verhindern, besitzen ein am Boden liegendes Dampfkreuz aus Kupfer oder Messing und sind so bemessen, daß sie von dem zu spaltenden Fett nur zur Hälfte gefüllt werden.

Zur vollständigen Anlage gehören noch drei beliebig gestaltete Behälter, die mit Blei ausgekleidet sind, und zwar ein Säurewasserbehälter

und zwei Glyzerinbehälter für die beiden Glyzerinwässer aus der ersten und zweiten Kochung.

Aus dem Spaltbottich führt vorteilhaft ein weites Rohr entweder direkt oder nach Passieren einer Kondensationsanlage in den Schornstein, um die während der Spaltung auftretenden, mit den Riechstoffen und eventuell niedrigen Fettsäuren beladenen Dämpfe für den Arbeitsraum unschädlich zu machen. Wenn in dem Betrieb eine größere zentrale Geruchsvernichtungsanlage vorhanden ist, kann das Abdampfrohr des Spaltbehälters nach dem Passieren des Kondensators, in dem der Wasserdampf niedergeschlagen wird, in diese Geruchsvernichtungsanlage geführt werden.



1 Oelbehälter mit Faßausblasevorrichtung, 2 Oelpumpe, 3 Waschbottich (ausgebleit): 4 Sauerwasserbottich (ausgebleit), 5 Spaltbottich (ausgebleit), 6 Seperator (verbleites Eisenblech), 7 Bottich für Glycerinwasser I, 8 Bottich für Glycerinwasser II, 9 Fettsäurebehälter (ausgebleit), 10 Dampfpumpe, 11 Glycerinwasser-Zwischenbehälter, 12 Filterpresse, 13 Glycerinwasser-Ueberpumpbehälter, 14 Vakuum-Eindampf-Apparat mit Naßluftpumpe, 15 Dampfpumpe, 16 Filterpresse, 17 Rohglycerinbehälter, 18 Fettsäurepumpe, 19 Kondenswasserbehälter (verzinktes Eisenblech), 20 Oelfaß).

Fig. 57. Anlage zur Fettspaltung mittels Reaktiv. Ausgeführt von der König-Friedrich-August-Hütte, Abt. C. E. Rost in Freital-Potschappel.

Rentabilitätsberechnung.

Ueber die Rentabilität des Reaktivverfahrens bei der Verwendung des Petroff-Kontaktspalters gibt die Firma Sudfeldt & Co. folgende Berechnung:

Die Unkosten für die Vorreinigung und Spaltung setzen sich zusammen aus:

1. Chemikalien für Vorreinigung und Spaltung (Schwefelsäure und Kontaktspalter),
2. Dampf für die Vorreinigung und Spaltung,
3. Arbeitslohn,
4. Amortisation und Verzinsung der Anlage.

Durch praktische Kontrolle wurde festgestellt, daß die gesamten Spaltungsunkosten einer Anlage von 5000 kg Chargenleistung, entsprechend 500 000 kg Leistung im Jahr bei einem Preise der Anlage von 6000,— RM. für normale Rohstoffe bei durchschnittlich 90% Spaltung pro 100 kg Fett oder Oel *1,50 RM.* betragen.

In großen Werken, wo Spaltbehälter für Mengen von 30—50 t jedesmaliger Leistung im Betriebe sind, arbeitet das Verfahren entsprechend den großen Leistungen noch vorteilhafter, z. B. sollen in einer ausländischen Fabrik genaue Feststellungen über den Dampfverbrauch bei zwei Spaltungen von je 14 400 kg Abfallfett[1]) in einer Charge mittels eines genauen Dampfmessers gemacht worden sein. Diese zeigten folgende Resultate:

1. Charge:

1. Kochung:	16 Stunden, 50 Minuten	Dampfverbrauch 1830 kg
2. „	10 „ 40 „	„ 990 „
	27 Stunden, 30 Minuten	Dampfverbrauch 2820 kg

2. Charge:

1. Kochung:	17 Stunden, 15 Minuten	Dampfverbrauch 1700 kg
2. „	11 „ — „	„ 1026 „
	28 Stunden, 15 Minuten	Dampfverbrauch 2726 kg

Das sind im Mittel 2780 kg Dampf für 14 400 kg Fett oder auf je 100 kg gespaltenen Fettes 20 kg Dampf, das entspricht rund 4 kg Kohleverbrauch für die Spaltung von 100 kg Fett.

Die Verantwortung für diese Angaben muß natürlich der Firma Sudfeldt & Co. überlassen bleiben.

[1]) Um welches „Abfallfett“ es sich handelt, ist leider nicht festgelegt. Derartige Veröffentlichungen würden bestimmt an Wert gewinnen, wenn sie alle wissenswerten Angaben enthielten; und dazu gehört in erster Linie die genaueste Identifizierung des verarbeiteten Rohstoffes. Veröffentlichungen von Verfahrensergebnissen, die nicht alle Einzelheiten der Stoffe und Arbeitsweise erkennen und nachprüfen lassen, erwecken den Anschein, es wäre die Unklarheit oder Verschleierung gewollt und sind in vielen Fällen mehr als geschäftliche Reklame, denn als wissenschaftlich wertvolle Arbeiten zu beurteilen.

Spalthöhen.

Bezüglich der Spalthöhen wurde bereits an anderer Stelle erwähnt, daß es für den praktischen Betrieb besonders bei niedrigen Glyzerinpreisen nicht so sehr darauf ankommt, ein Prozent mehr oder weniger in der Spalthöhe zu erreichen, wenn man bedenkt, daß jedes Prozent mehr gespaltenen Neutralfettes auch nur 1% mehr Fettsäure und 0,1% mehr an Glyzerin liefert.

Die ersten und gründlichsten Veröffentlichungen über die Ergebnisse des Twitchellverfahrens in Europa verdanken wir O. Steiner, der allerdings seinerzeit in festem Verhältnis zur Firma Sudfeldt & Co. stand und der auch für deren das Twitchellverfahren betreffende Werbeschrift aus dem Jahre 1910 verantwortlich zeichnete. Nachstehend sind einige Ergebnisse, welche die Firma Sudfeldt & Co. erzielte, in Kurvenform wiedergegeben.

Der in Fachzeitschriften oft entbrannte Streit über die Spalthöhen bei den Reaktivspaltungen kann weniger der Reaktivspaltung selbst dienen, als nur dem Vergleich der verschiedenen Spaltersorten; leider besitzen wir aber weder was die absoluten Spaltresultate in bezug auf Höhe und Zeitdauer anbelangt, noch auch die vergleichenden Resultate verschiedener Spalter, einwandfreie uninteressierte, und in jeder Hinsicht vollständige Veröffentlichungen; insbesondere kranken alle Angaben, auch die oben erwähnten von O. Steiner, daran, daß z. B. über die Vorreinigung und über die besonderen Bedingungen der Durchführung nichts erwähnt ist.[1])

Ein festliegender Vorteil des Twitchellverfahrens ist der, daß laut den im theoretischen Teil S. 327 wiedergegebenen Kurven infolge Bildung geringerer Mengen von Mono- und Diglyzeriden beim Spaltprozeß eine höhere Ausbeute an Glyzerin erreicht werden kann als beim Autoklavenprozeß bei gleicher Spalthöhe, wenn das wirtschaftlich meist auch nicht stark ins Gewicht fallen mag.

Wenn man von dem Standpunkt ausgeht, daß Analysenresultate und Gutachten, die vom Hersteller eines Produktes oder dessen Beauftragten herrühren, als nicht zu weit vom Charakter einer Werbeschrift stehend anzusehen sind, so wird man auffallend günstige Ergebnisse solcher Prüfungen und deren Veröffentlichungen auch entsprechend bewerten; es sei denn, daß das betreffende Produkt von einer Firma stammt, deren wissenschaftliche Institute und Forschungsbestrebungen den unabhängigen staatlichen gleichwertig sind.

Es ist eine feststehende Tatsache, daß in Betrieben, die den Herstellern der verschiedenen Reaktive nicht nahestehen, bei weitem nicht so günstige Spaltergebnisse im regelmäßigen Betrieb erreicht werden, wie sie in Werbeschriften und dgl. angegeben sind.

Eine Tabelle der Firma Sudfeldt & Co. (Tabelle 12)[2]) gibt für verschiedene Fette Spalthöhen von 90 bis 95,4% an, während die

[1]) Siehe auch Fußnote auf S. 116.
[2]) Ubbelohde, III. Bd., 1. Aufl., S. 42.

von neutraler Seite in der Fachpresse gegebene Anregung,[1]) die Probespaltungen unter Kontrolle einwandfreier, völlig uninteressierter, insbesondere nicht von einer Seite bezahlter Persönlichkeiten in allen Teilen beobachten zu lassen, leider von der Firma nicht angenommen wurde.[2])

Tabelle 12.

Spaltergebnisse aus dem Betriebe der Firma Gebr. Sudfeldt, Melle i. H.

Datum	Rohstoff	Reaktivzusatz %	Dauer der 1. Spaltung St.	Dauer der 2. Spaltung St.	Spaltungsgrad %	Gesamtdauer St.
15. 1.08	½ Kottonöl, ½ Kernöl	0,5	32	13	93,4	45
6. 2.08	Kottonöl	0,5	30	14	93,1	44
18. 2.08	Palmkernöl	0,5	25	13½	90,0	38½
18. 6.08	Leinöl	0,5	29	12	94,6	41
3. 8.08	Abfallfett mit 31% freier Fettsäure	0,6	29	13	92,2	42
6.11.08	Leinöl	0,5	31	13	95,4	44
17.11.08	Leinöl	0,4	28½	15	92,3	43½

Zum Vergleiche seien in Tabelle 13 veröffentlichte Spaltergebnisse der Mitteldeutschen Seifenfabriken A.-G. aus späterer Zeit[3]) angeführt.

Unter Würdigung des schon oben über erreichbare Spalthöhen Gesagten seien nachstehend vier aus neuerer Zeit stammende Kurventafeln gebracht, die von der Firma Sudfeldt & Co. freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden sind. Die Betriebsstätten, aus denen die Beobachtungen stammen, konnten nicht genannt werden. Eine genaue Beurteilung der Spaltkurven, der Ergebnisse und Bedingungen, soweit sie bekannt sind, die ihnen zugrunde liegen, ist überaus interessant und läßt erkennen, wie abwegig Forderungen sind, bestimmte und dauernd gleichbleibende Ergebnisse bei der Reaktivspaltung unter nicht kontrollierbaren Nebenumständen zu erzielen.

[1]) Vgl. die Kontroverse in der Seifensiederztg. 1924, 903, 948; 1925, 32, 242.

[2]) Die wissenschaftliche Durchführung dieser und ähnlicher bisher nicht neutral bearbeiteter Fragen wäre vielleicht ein dankbares Feld für die Wissenschaftliche Zentralstelle für Oel- und Fettforschung („Wizöff") in Berlin.

[3]) Ubbelohde, III. Bd., 2. Aufl., S. 58.

Tabelle 13.

Spaltergebnisse aus dem Betriebe der Mitteldeutschen Seifenfabriken A.-G., Wahren bei Leipzig.

Nr.	Datum	Rohstoff	Kontakt %	Dauer der 1. Spaltung St.	Dauer der 2. Spaltung St.	Spaltungsgrad nach der ersten Kochung %	Spaltungsgrad nach der zweiten Kochung %
1.	28. 4. 21	Palmöl	0,8	15	4	86,0	93,8
2.	21. 9. 21	Hartfett	0,8	15	4½	85,0	94,1
3.	10. 10. 21	Hartfett	0,8	15	5	85,1	95,0
4.	29. 11. 21	Leinöl	0,8	15	4	87,2	94,0
5.	23. 8. 22	Talg	0,75	16	4	89,7	96,6
6.	23. 10. 22	½ Hartfett, ½ Palmöl	0,66	15	5	87,0	92,5
7.	23. 11. 22	Margarineabfall . .	0,7	15	5	86,4	92,9
8.	27. 11. 22	Talg	0,7	15	5	89,3	95,4
9.	10. 1. 23	Talg	0,7	15	4	86,3	94,3
10.	18. 1. 23	Margarineabfall . .	0,7	15	5	85,2	94,5
11.	15. 2. 23	Margarineabfall . .	0,5	23	16	86,8	94,0
12.	22. 2. 23	Margarineabfall . .	0,4	23	16	87,6	94,6

Die Kurve der Fig. 58 zeigt die Spaltung von 5000 kg Palmkernöl mit 0,5% Kontaktspalter „Normal“ in 18 Stunden auf 91,4% in einer Kochung.

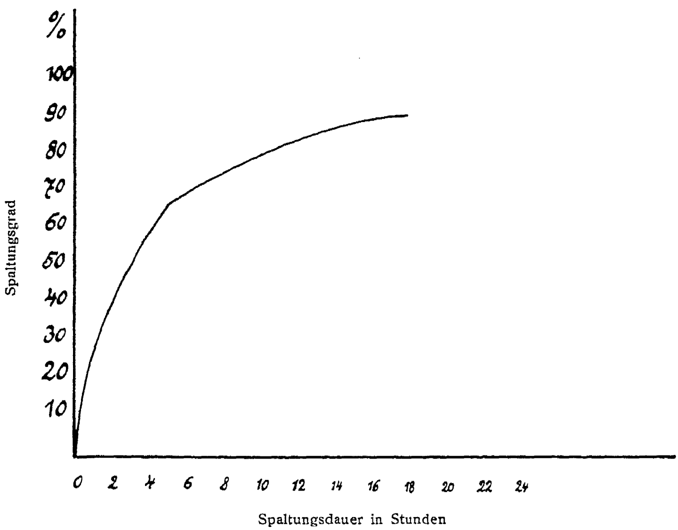


Fig. 58. Graphische Darstellung des Spaltungsfortschrittes. Ansatz 5000 kg Palmkernöl, 2000 kg Wasser, 0,5% Kontaktspalter-N, 0,25% Schwefelsäure. Gesamtdauer 18 Stunden, Spaltungsgrad 91,4%.

Die Kurve der Fig. 59 zeigt die Spaltung der gleichen Menge Palmkernöl mit 0,6% desselben Spalters wie vorher in 21 Stunden auf 95% in zwei Kochungen.

Bei der ersten Operation (Fig. 58) waren aber anfangs 2000 kg Wasser und 0,25% Schwefelsäure von 60° Bé zugegeben, bei der zweiten (Fig. 59) 2500 kg Wasser und 0,4% Schwefelsäure gleicher Konzentration.

Bei der ersten Operation waren nach 18 Stunden 91,4% Fettsäure vorhanden, bei der zweiten nach 17 Stunden 90%; unter Berücksichtigung des einstündigen Zeitunterschiedes und der analytischen

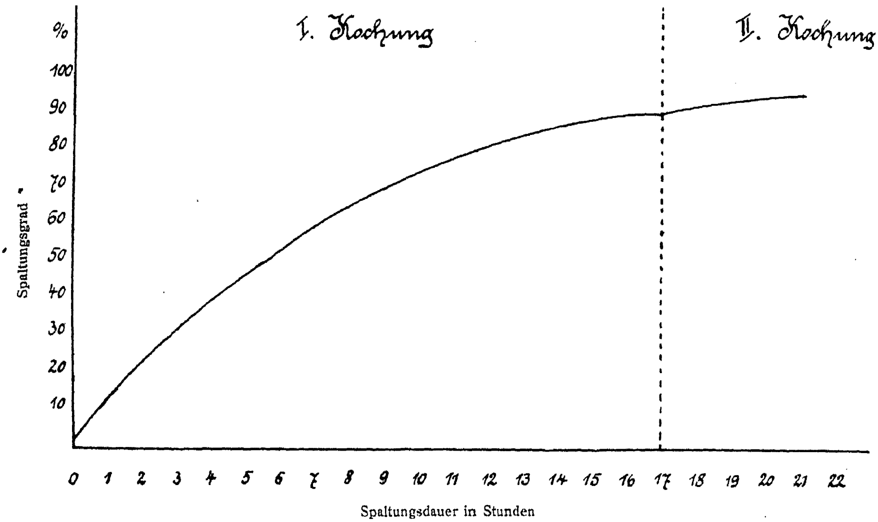


Fig. 59. Graphische Darstellung des Spaltungsfortschrittes. Ansatz: I. Kochung 5000 kg Palmkernöl, 2500 kg Wasser, 0,6% Kontaktspalter-N, 0,4% Schwefelsäure. Spaltdauer 17 Stunden. Spalthöhe 90%. II. Kochung 750 kg Wasser, Spaltdauer 4 Stunden, Spalthöhe 95%.

Fehlergrenze also praktisch gleiche Ergebnisse. Welchen Zweck und Erfolg hatte also die Mehrgabe von 0,1% Spalter, von 0,15% Schwefelsäure und von 25% Wasser? Wenn man die praktischen Ergebnisse der Spaltung nicht als gleich anerkennen will und sehr scharf beurteilt, so muß man die zweite Operation mit den erhöhten Zugaben sogar als ungünstiger bezeichnen.

Weil die Fettspaltung kein Lotteriespiel ist, so spielen also Nebenumstände, die vielleicht nicht wichtig genug erscheinen, um besprochen zu werden, offenbar doch eine Rolle.

Dagegen zeigt die Betrachtung der Kurven der Fig. 60 und 61 gleichmäßige Ergebnisse. Wieder ist die Spaltdauer um eben eine Stunde verschieden. Dem Ansatz von Palmkernöl, Talg und Hartfett ist bei der zweiten Operation (Fig. 61) noch Sonnenblumenöl zugegeben. Das Verhältnis von Ansatzwasser (55% der Fettmenge) und Reaktiv (1%) zum Fett ist in beiden Fällen gleich, das der Schwefel-

säure im zweiten Falle geringer (0,4% zu 0,32%). Im ersten Fall (Fig. 60) war die erste Kochung nach 9 Stunden bei 88,7% abgebrochen, im zweiten Fall (Fig. 61) schon nach 8½ Stunden bei 86,2%.

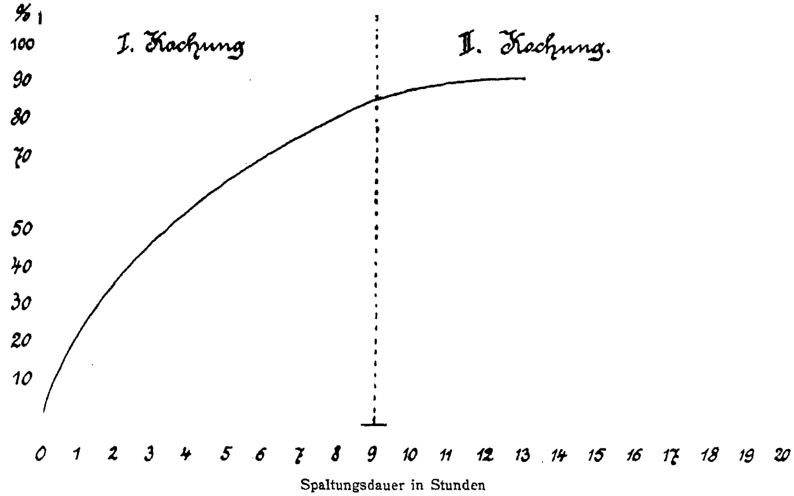


Fig. 60. Graphische Darstellung des Spaltungsfortschrittes. Ansatz I: Kochung 1500 kg Palmkernöl, 1500 kg Talg, 1000 kg Hartfett, 2200 kg Wasser, 1% Kontaktspalter-N, 0,4% Schwefelsäure. Spaltdauer 9 Std., Spalthöhe 88,7%. II. Kochung 750 kg Wasser. Spaltdauer 4 Std., Spalthöhe 93,4%.

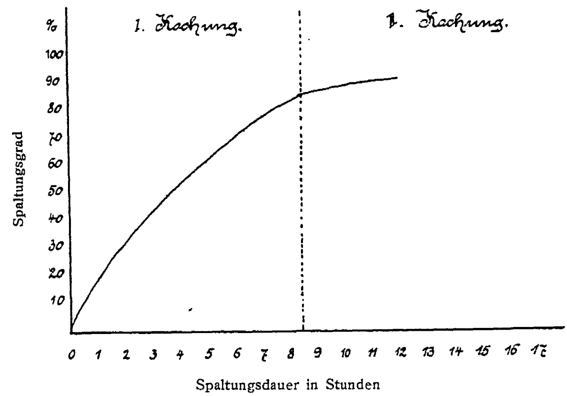


Fig. 61. Graphische Darstellung des Spaltungsfortschrittes. Ansatz: I. Kochung 1500 kg Palmkernöl, 1500 kg Talg, 1000 kg Hartfett, 1000 kg Sonnenblumenöl, 2800 kg Wasser, 1 % Kontaktspalter-N, 0,32 % Schwefelsäure. Spaltdauer 8½ Std. Spalthöhe 86,2 %. II. Kochung: 800 kg Wasser. Spaltdauer 3½ Std. Spalthöhe 92,5 %.

In der folgenden halben Stunde wäre wohl, nach dem Anstieg der Kurve zu schließen, diese Kochung in der Spalthöhe um etwa 2,3% fortgeschritten. Also wäre das Ergebnis trotz der verschiedenen

Schwefelsäuremengen annähernd das gleiche gewesen; es scheint also auf kleine Unterschiede in der Schwefelsäurezugabe nicht anzukommen.

Schließlich sei noch der Vergleichskurven in Fig. 62 gedacht, in denen die Fortschritte der Spaltung unter Anwendung von Kontakt-, Idrapid- und Gouda-Spalter dargestellt sind. Die letzteren Reaktive sind aus dem Handel verschwunden, die Sache hat also nur historisches Interesse.

Wir haben somit gesehen, daß Vergleichskurven und Spaltergebnisse bei gleichem Spaltmittel ohne ganz präzise Angabe aller Betriebsdetails keine bündigen Schlüsse zulassen.

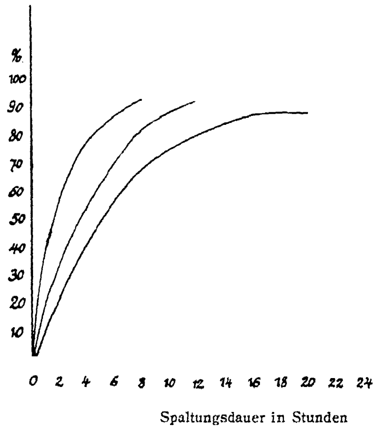


Fig. 62. Vergleichende graphische Darstellung der Wirkung verschiedener Reaktive auf Palmkernöl bei gleicher Reaktiv- und Schwefelsäuremenge. Unterste Kurve: Compo Gouda, Spaltdauer 16 Std., Spalthöhe 89,5%; mittlere Kurve: Idrapidsulfosäure, Spaltdauer 12 Std., Spalthöhe 94%; obere Kurve: Kontaktsulfosäure, Spaltdauer 8 Std., Spalthöhe 95%.

4. Das fermentative Verfahren.

Angeregt durch die theoretischen Untersuchungen von Green und Sigmund über die fettspaltende Wirkung von Fermenten haben Connstein, Hoyer und Wartenberg im Jahre 1902 die Verwendung eines im Rizinussamen enthaltenen Enzyms zur Fettspaltung im technischen Maßstabe inauguriert.[1])

Wie im theoretischen Teil (S. 337) gezeigt wird, muß dem Rizinussamen von vornherein eine gewisse Menge wasserlöslicher Säuren zugesetzt werden, um die Spaltung in einer wirtschaftlichen Bedingungen entsprechenden Zeit herbeizuführen; ferner ist auch nicht jede Spielart von Rizinussaat gleich günstig in ihrer Wirkung. Die

[1]) D.R.P. 145 413 der Vereinigten Chem. Werke A.-G. Charlottenburg.

käufliche Saat muß daher vor dem Verbrauch hinsichtlich ihrer Güte durch eine laboratoriumsmäßig durchgeführte Probespaltung geprüft werden. Unbrauchbar sind „taube“ (eingetrocknete oder kranke) Bohnen, weshalb man nach Möglichkeit nur Saat frischer Ernten verwenden wird, ebenso sind die aus der Rizinusölgewinnung durch Pressung stammenden Preßkuchen unbrauchbar, da schon bei der ersten (kalten) Pressung die fettspaltende Wirkung verloren geht. Auch die Herkunft und Art der Bohnen ist nicht gleichgültig, insofern dickschalige und kleinbohnige Qualitäten wegen des vergleichsweise viel geringeren Enzymgehaltes weniger gut sind, als dünnschalige, großbohnige Saat, bei der das Verhältnis des allein enzymhaltigen Kerns zur lipolytisch unwirksamen Schale günstiger ist.

In noch viel weiterem Maße als bei den anderen Fettspaltungsverfahren sind Anwendungsmöglichkeit und Zusatz der enzymatischen Spaltung von der Art des Neutralfettes und von den äußeren Bedingungen abhängig, abgesehen von der erforderlichen Eignung der Rizinussamen zur Belebung des Fermentes.

Für die fermentative Spaltung kommen nur reine Fette und Oele von entsprechendem Schmelzpunkt mit niedrigem Fettsäuregehalt in Betracht, die aber auch noch gründlichst vorgereinigt werden müssen, um völlig frei von Schleimstoffen und ähnlichen zu werden. Bei alten, stark sauren Rohmaterialien versagt sie ebenso wie bei schlechten Tranen, Knochenfetten und allen Abfallfetten oder aus Abfallstoffen gewonnenen, merkwürdigerweise aber auch bei chemisch gebleichtem Palmöl. Bei den sonst geeigneten Fetten und Oelen wird die Vorreinigung in der S. 110 beschriebenen Weise mit größter Sorgfalt vorgenommen.

Man wählte in der ersten Zeit des Verfahrens im allgemeinen zur Spaltung etwa 6 bis 7% des Oels an geschälter Rizinussaat; diese Zahl war jedoch nur ein Anhaltspunkt, weil der Spalteffekt auch noch, wie bereits erwähnt, von anderen Bedingungen, z. B. der Reinheit des Spaltgutes, der Ansatztemperatur, der innigen Emulsion usw. abhängt; es soll die Saatmenge jedenfalls hinreichen, um in zwei bis drei Tagen den Höchsteffekt von 90 bis 95% Spalthöhe zu erzielen; würde eine geringere Saatmenge zu lange Zeit zum Spalten brauchen oder ungenügend hoch spalten, so würde andererseits eine zu große Zutat davon Schwierigkeiten mit sich bringen, von denen im nachfolgenden noch gesprochen wird, nämlich eine zu große Mittelschichtbildung veranlassen.

Für den Zusatz an wasserlöslicher Säure lassen sich aus den S. 337 angeführten Daten folgende Anhaltspunkte namhaft machen:

Zur Auslösung der Enzymwirkung verhalten sich die dort genannten Säuren ziemlich gleich gut; in der Technik wird man die Schwefelsäure vorziehen, muß jedoch dann genau einzuhaltende Mengen anwenden, während die schwach dissoziierten organischen Säuren eher Schwankungen zulassen. Bei Verwendung von Schwefelsäure rechnet man 0,9 bis 1,2% hiervon bezogen auf die Menge geschälter Rizinussaat.

Die beschriebene Art der enzymatischen Fettspaltung, wie sie anfänglich vorgenommen wurde, litt an zwei Mißständen, die ihrer allgemeinen Einführung entgegenstanden. Einesteils enthielt die Mittelschicht, in der sich die unlöslichen Samenbestandteile vorfanden, beträchtliche Mengen Fettsäure (2 bis 6% vom Ansatz), anderntéils blieben im Glyzerinwasser die löslichen Samenbestandteile, wodurch dessen Aufarbeitung schwierig und sein Wert erheblich herabgesetzt wurde.

Das Bestreben ging daher nach einer erheblichen Verringerung der Mittelschicht und nach einer Entfernung der wasserlöslichen Samenbestandteile vor der Einbringung in das Fett; es war zu diesem Zwecke nötig, das fettspaltende Enzym möglichst zu isolieren. Dies gelang zwar Willstätter und seinen Mitarbeitern auf chemischem Wege, jedoch mit einer so ungenügenden Ausbeute und mit so hohen Kosten, daß dieses Isolierungsverfahren aus wirtschaftlichen Gründen keinen Eingang in die Praxis finden kann. Der zweite Weg, jener der physikalisch-mechanischen Isolierungs- bzw. Reinigungsmethode, wurde zuerst von Nicloux und seinen Mitarbeitern beschritten, hernach von Hoyer weiter ausgebaut, wobei ersterer mit flüchtigen Lösungsmitteln arbeitete, die wieder entfernt werden mußten, während Hoyer Wasser zur Abscheidung der lipolytisch unwirksamen Bestandteile in folgender Weise verwendete: Beim Zerreiben oder Zermahlen von geschältem Rizinussamen mit kaltem Wasser bildet sich eine „Samenmilch“, die beim bloßen Stehen unter Festhalten des größten Teils der fetten Samenbestandteile einen Rahm abscheidet; diese Milch wird in einer schnellaufenden Zentrifuge geschleudert, wobei sich die für die Spaltung unwirksamen Bestandteile als feste, graue Masse abscheiden, während das die spaltungsfördernden Stoffe enthaltende Cytoplasma aber mit Rizinusöl und Wasser zusammen eine „Fermentmilch“ bildet. Aus dieser Fermentmilch entsteht durch Zentrifugieren die „Fermentsahne“, die man bei 20 bis 25° C einer milchsauren Gärung zur Bildung einer säuerlich riechenden, dickflüssigen Emulsion, der „sauren Fermentsahne“ oder kurz „Ferment“ genannt, unterwirft. Das so gewonnene „Ferment“ hält sich bei kühler Temperatur monatelang in seiner spaltenden Wirkung auf unveränderter Höhe.

Das Ferment ist gegen überschüssige, wasserlösliche Säuren noch empfindlicher als der Rizinussamen und wird durch Zusatz gewisser Schwermetallsalze „aktiviert“, z. B. durch Mangansulfat, das in einer Zusatzmenge von 0,15 bis 0,20% auch praktisch angewendet wird; höhere Zusätze von „Aktivator“ sind zwar unschädlich, aber weil unwirksam, überflüssig. Im allgemeinen ist die zur Spaltung notwendige Fermentmenge der Verseifungszahl des zu spaltenden Fettes oder Oels direkt proportional; man rechnet für die Leimfette mindestens 8%, für Kottonöl und die ihm ähnlichen (vgl. S. 338) 6 bis 7%, für Leinöl 5 bis 6% Ferment; nur Talg macht in seinem Verbrauch an Ferment eine Ausnahme, indem bei seiner Spaltung 8 bis 10% verbraucht werden, offenbar weil bei der 40° übersteigenden Ansatz-

temperatur bereits ein Teil des Ferments durch beginnende Zersetzung unwirksam wird.

Durch die Verwendung des Ferments an Stelle des Samens ist zwar die lästige Mittelschicht mit ihren Verlusten bedeutend vermindert und das Glyzerinwasser fällt in recht reiner Form an; immerhin ist das Verfahren technisch noch nicht so weit gediehen, um den anderen Spaltungsmethoden Konkurrenz machen zu können. Die immer noch vorhandene Mittelschicht muß nach wie vor durch Verseifen aufgearbeitet werden, die Zentrifugierrückstände enthalten beträchtliche Mengen von Rizinusöl, das wenigstens bei kleineren oder mittleren Betrieben verloren gehen muß; denn von einem Großbetrieb, insbesondere von einer technischen Aufarbeitung dieser Rückstände durch Extraktion, wie sie von Hoyer empfohlen wird, kann keine Rede sein. Ein Betrieb, der in derartigen Dimensionen arbeitet, daß eine technische Wiedergewinnung des Rizinusöls aus den Rückständen in Frage käme, dürfte kaum existieren.

Die Ansatztemperatur hängt von der Jahreszeit und von der Innentemperatur des Fabrikraumes ab; es ist zu bedenken, daß zu spaltendes Fett einige Grade über seinem Schmelzpunkt sich befinden muß, und daß Oel bei einer Außentemperatur unter 20° etwas angewärmt werden muß; es spielt aber keine Rolle, wenn mit höher werdendem Spaltungsgrad bei im Vergleich zum Neutralfett höherem Schmelzpunkt der Fettsäuren allmählich ein Starrwerden der ganzen Masse eintritt; andererseits ist der Spalteffekt unter 20° nur noch sehr gering, über 45° wirkt die Temperatur ebenfalls schädigend und hebt die spaltende Wirkung bei etwa 50° auf.

Die Emulsion während der Spaltung muß eine möglichst innige sein, was durch entsprechendes Rühren, besonders dann, wenn durch den Fortgang des Prozesses ein teilweises Festwerden eintritt, erzielt wird, jedoch ist ständiges Rühren während der ganzen Spaltdauer unnötig; wenn durch die Rührwirkung eine gute Emulsion eingetreten ist, ist sie so haltbar, daß nur etwa jede Stunde einmal durch etliche Minuten von neuem gerührt werden muß.

Die Wasserzugabe wird durch das Moment beeinflußt, daß an sich ein hoher Prozentsatz von Wasser zwar für die Spaltung günstig wirken würde, aber den Nachteil eines zu verdünnten Glyzerinwassers mit sich brächte, während andererseits ein zu gering bemessener Wasserzusatz die Spalthöhe und Spaltgeschwindigkeit erniedrigt, wie dies ja aus theoretischen Gründen (vgl. S. 111) zu erwarten ist. Unter günstigsten Bedingungen soll am Ende der fermentativen Spaltung das Glyzerinwasser etwa 25%ig sein. Je nach der Fettart wird man demnach den anfänglichen Wasserzusatz zu bemessen haben. Bei Fetten und Oelen mit einem Gehalt an (wasserfrei gerechnetem) Glyzerin von 7 bis 8%, zu denen Sonnenblumen-, Soja-, Kottonöl, Erdnuß-, Rizinus-, Rüböl und Tran gehören, rechnet man daher 30% Wasser bezogen auf die Fettmenge, bei solchen, deren Glyzeringehalt 8 bis 9% beträgt, z. B. Talg, Leinöl, Mohnöl und Maisöl, nimmt man 35% Wasser, und schließlich bei den glyzerinreichen „Leimfetten" Kokos- und Palmkernöl (10 bis 11% Glyzerin)

soll der Wasserzusatz 40% betragen. Bei Gemischen lassen sich die erforderlichen Wassermengen aus den Verseifungszahlen der Fette natürlich leicht ermitteln.

Bemerkt sei hier, daß die „Leimfette“ auch die größte Menge Ferment zur enzymatischen Spaltung benötigen, während bei Leinöl und Erdnußöl mit der geringsten Menge, manchmal nur mit der Hälfte der für die Leimfette nötigen, das Auslangen gefunden werden kann.

Die Aufarbeitung eines in der beschriebenen Weise fertig gespaltenen Ansatzes und die Anordnung einer Fettspaltungsanlage nach der fermentativen Spaltmethode seien nach R. Hoyers eigenen Angaben beschrieben.

Hat man durch wiederholte Probenahme und Titration der gebildeten Fettsäure festgestellt, daß die Fettspaltung ihren Höhepunkt erreicht hat und nicht mehr weiter fortschreitet, so wird der Ansatz mittels indirektem Dampf unter zeitweisem Durchrühren auf die Temperatur von 80 bis 85° gebracht, sodann unter kräftigem Durchrühren verdünnte Schwefelsäure zugegeben, und zwar genügen meist 0,3 bis 0,45% einer etwa 65%igen Schwefelsäure. Hat man zur Spaltung mehr Rizinussamen verwendet, so muß auch der Schwefelsäurezusatz höher bemessen werden. Unter dem Einfluß der Schwefelsäure erfolgt eine Koagulation des Rizinussamens zu großen dicken Flocken. Die Emulsion ist damit getrennt, und nach Unterbrechung des Rührens setzt sich bei ruhigem Stehen in der Wärme, durch guten Wärmeschutz des Ansatzgefäßes gegen Abkühlung befördert, zu unterst das Glyzerinwasser, oben die klare Fettsäure ab, während die Samenteilchen sich zu einer Mittelschicht zwischen beiden zusammenballen. Am nächsten Tage zieht man nun schichtenweise von unten her erst das Glyzerinwasser, sodann die Mittelschicht, zuletzt die klare Fettsäure ab.

Die Mittelschicht wird für sich — meist aus mehreren Ansätzen gesammelt — wiederholt mit heißem Wasser durchgerührt, das Waschwasser nach dem Absetzen abgezogen und mit dem übrigen Glyzerinwasser vereinigt, wodurch das bei der Spaltung erhaltene aber wesentlich verdünnt wird. Es ist deshalb in jedem Einzelfall festzustellen, ob die Kosten der Eindampfung durch den Wert des Mehranfalles an Glyzerin gedeckt werden. Zuletzt verseift man die Mittelschicht und reinigt den Seifenkern seifensiederisch durch mehrmaliges Aussalzen.

Die Fig. 63 zeigt das übersichtliche Schema einer Fettspaltungsanlage mittels Rizinussamen für 3000 kg Fettansatz.

Das Verfahren hätte sich vielleicht mehr durchgesetzt, wenn nicht seine Anwendung während des Krieges aus Mangel an Rizinussamen unmöglich gewesen wäre; ein Teil bereits vorhandener Anhänger des Verfahrens ging dadurch verloren, weil er nach der notwendig gewordenen Umstellung auf andere Verfahren nicht zur Fermentspaltung zurückkehrte, zumal die Rizinussamenpreise von 12,— RM. je 100 kg (1902) auf etwa 40,— RM. gestiegen waren. Aus diesem Grunde dürften auch keine neuere betriebsmäßige Unter-

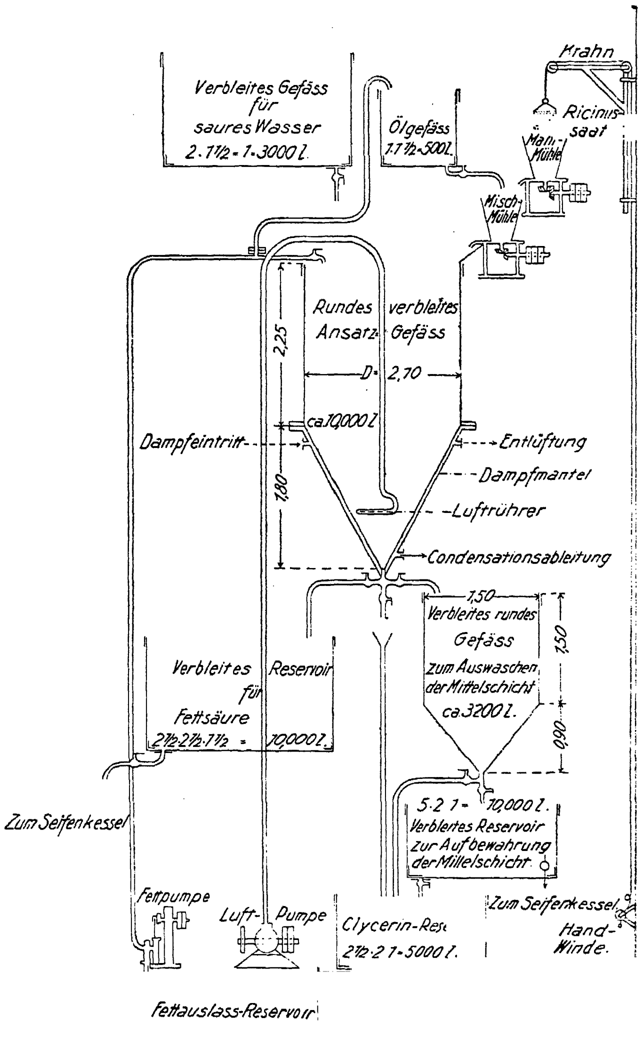


Fig. 63. Schema einer Anlage zur fermentativen Fettspaltung.
Nach Oppenheimer, Fermente, Bd. 4. Leipzig 1927.

suchungsergebnisse über die enzymatische Spaltung der in der Seifen- und Stearinindustrie üblicherweise verarbeiteten Fette und Oele vorhanden sein, als die in den bekannten Handbüchern und Technologien angeführten; die Untersuchungen stammen alle aus der ersten Zeit des Verfahrens und sollen deshalb hier nicht wiedergegeben werden.

Dagegen seien neueste Betriebsergebnisse von Hoyer[1]) über die Spaltung von Rizinusöl bei der Vereinigte Chemischen Werke A.-G., Charlottenburg, angeführt, weil für dieses Rohmaterial die fermentative Spaltung das gegebene Verfahren darstellt.

Nach Hoyer wurden zur Spaltung von 117 650 kg Rizinusöl I. Pressung benötigt:

11 765	kg	Ferment	d. s.	10,0 %	vom Oel
235	„	Mangansulfat (Aktivator)	„	0,2	„
353	„	Schwefelsäure 60° Bé zur nachfolgenden Trennung des fertiggespaltenen Ansatzes	„	0.3	„
		Erhalten wurden nach mehrtägigem Abstehen:			
114 763	„	Rizinusölsäure zu etwa 91 % gespalten .	„	97,55	„
12 830	„	Mittelschicht mit einem Fettsäuregehalt von etwa 31,3 %, d. s. 4015 kg Rizinusölsäure	„	3.4	„
38 690	„	Glyzerinwasser mit einem Glyzeringehalt von etwa 18,3 %, d. s. 7053 kg wasserfreies Glyzerin aus den Waschwässern der Mittelschicht, zusammen			
7 630	„	Glyzerin, 100 %ig	„	6.5	„

Die Gesamtfettsäureausbeute betrug somit 101% vom angewandten Oel, was durch den hohen Oelgehalt des verwendeten Ferments zu erklären ist. Der Fettsäuregehalt der Mittelschicht wurde durch Verseifen mit Natronlauge und zweimaliges Aussalzen des Kernes ausgewertet, der auf die normalen Sude der Seifenfabrik verteilt wurde. Zu bemerken ist jedoch, daß bekanntlich die Rizinusölseife beim Aussalzen infolge ihrer geringen Elektrolytempfindlichkeit sehr reich an Salzen ist (die „Grenzlauge" beträgt nach Merklen 27%, der Salzgehalt des Kerns 7%!); einer normalen Kernseife könnte daher diese Rizinusölseife nur höchstens in einer Menge von jedesmal 5% zugesetzt worden sein.

Die erhaltene Rizinusölsäure ist nicht ganz wasserfrei zu erhalten, weil bei ihrem Erwärmen auf 100° bereits Bildung von inneren Anhydriden (Laktonisierung) auftritt, was am Rückgang der Säurezahl festzustellen ist.

Vergleich der verschiedenen Spaltungsmethoden.

Was die in Büchern und auch in den Fachzeitschriften oft behandelte Frage des Vergleichs der einzelnen Spaltverfahren betrifft, so kann diese in kürzester und treffender Weise folgendermaßen beantwortet werden:

Wenn man vom fermentativen Verfahren aus den oben angeführten Gründen absehen kann, vom Säureverfahren deshalb, weil es mit geringen Ausnahmen nicht mehr zur direkten Spaltung dient,

[1]) Hoyer, Seifensiederztg. 1929, S. 2.

so kommt für kapitalkräftige Betriebe, die in der Lage sind, Autoklaven mit Zubehör anzuschaffen, das Reaktivverfahren gar nicht in Frage, und umgekehrt kann für Unternehmer, die nicht in der Lage sind, ein Druckgefäß aufzustellen, auch wenn dessen Vorzüge noch so groß wären, nur das Reaktivverfahren mit seiner billigen Einrichtung in Betracht kommen. Eine Ausnahme von diesem Grundsatz dürfte vielleicht die Aufstellung von in der Regel anderen Zwecken dienenden, jedoch auch für die Reaktivspaltung geeigneten Gefäßen in sonst mit Druckgefäßen arbeitenden Fabriken sein, damit unter Umständen neben der regelmäßigen Autoklavenspaltung auch die Reaktivspaltung für gelegentliche Posten durchgeführt werden kann, weil nicht regelmäßig im Betrieb stehende Autoklaven natürlich eine schwere Belastung darstellen, während die Reaktivspaltungsanlage stets Behälterzwecken und dgl. dienen kann.

Die Herstellung von Fettsäuren durch Verseifung und nachherige Zersetzung der Seife kann logisch nicht als Fettspaltungsmethode gewertet werden und wurde daher bei dem Vergleich der Spaltungsmethoden außer acht gelassen. Diesem Verfahren ist der nächste Absatz gewidmet.

5. Verseifen und Zersetzen der Seife.

Die ursprüngliche Herstellung der Fettsäuren war die durch volle Verseifung. Fettsäuren kamen nur für die Stearinfabrikation zum Zwecke der Kerzenerzeugung in Frage. Neutralfette wurden mit Kalk vollständig verseift, die Masse dann mit Schwefelsäure zerlegt und dadurch Fettsäure frei gemacht. Man arbeitete in offenen Bottichen, in denen gleiche Mengen Fett und Wasser durch am Boden des Gefäßes liegende Dampfschlangen zum Sieden erhitzt wurden; dann wurde etwas mehr als die theoretisch berechnete Menge (auf je 100 kg Fett 12—16 kg) Kalk in Form von Kalkmilch oder -brei zugegeben, und man ließ unter ständigem Rühren etwa sechs Stunden kochen. Die meist in Klumpen sich zusammenballende Kalkseife mußte von dem Glyzerinwasser getrennt und nach dem Erkalten zerkleinert werden, worauf die Zersetzung mit (auf je 100 kg Fett berechnet) 25 kg konzentrierter Schwefelsäure erfolgte, die aber mit etwa der dreifachen Wassermenge verdünnt wurde.

In Anlehnung an diese Kalkverseifung hat Krebitz dann um die Jahrhundertwende das nach ihm benannte Verseifungsverfahren gefunden, das aber hier, weil heute nicht mehr zur Fettsäurefabrikation geeignet, nicht interessiert.

In der Meinung, daß das Verfahren der Kalkverseifung und der nachherigen Spaltung der Seife insbesondere bei minderwertigen, dunklen Fetten zugleich eine reinigende Wirkung auf die Fettsäure haben müßte, hat man manchmal das Verfahren bei solchen Fetten — natürlich mit den ungeheuerlichsten Folgen — anzuwenden versucht. Die Verseifung wurde dann außerdem nicht mit der Sorg-

falt, die Krebitz vorschreibt, ausgeführt, und man erhielt feste Kalkkuchen, die große Mengen unangegriffenen Neutralfettes einschlossen. Noch schlimmer wird die Sache, wenn dieses Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure zur Zersetzung der Kalkseife behandelt wird; man stellte sich vor, daß die Kalkseife glatt in Fettsäure und Gips zersetzt wird, und daß der Gips dann pulvrig zu Boden fällt und leicht entfernt werden kann, während die reine und durch den zu Boden gehenden Gips noch besonders gereinigte Fettsäure sich im Behälter befindet. In Wirklichkeit spielt der Vorgang sich so ab, daß schon wegen der bekannten Verfilzung der entstehenden Gipskriställchen der sich bildende Kalkseifengipskuchen so fest zusammenballt, daß er nur mit Spitzhacke und Beil aus dem Behälter entfernt werden kann. Dem Verfasser sind derartige Experimente bekannt, die auf Anordnung der kaufmännischen Leitung des betreffenden Betriebes gemacht wurden, da diese unbedingt den billigen Kalk statt der Natronlauge und überdies das „abgekürzte“ Krebitzverfahren auf die Zersetzung von Extraktionstranen anwenden wollte.

Hingegen bildet die vollständige alkalische Verseifung ganz unreiner Fette, Extraktionstrane, schlechter Soapstocks, Lederfette, Transtearine und dgl., oft den einzigen gangbaren Weg, um aus diesen Stoffen reine Fettsäuren darzustellen, die dann zur Destillation geeignet sind oder für andere Zwecke verwendet werden können. Die Methode ist sehr naheliegend und Praktikern schon längst zur Verarbeitung von, allen anderen Reinigungsversuchen infolge untrennbarer Emulsionsbildung Widerstand entgegensetzenden Fetten bekannt. Die Durchführung scheitert häufig an nicht vorhandener Apparatur, denn Spaltbetriebe haben oft keine Verseifungskessel und Seifenfabriken keine für Zersetzung mit Schwefelsäure geeigneten Behälter. Ueberdies ist auch die reine Alkalilauge zu teuer für diesen Zweck. Staunen in Fachkreisen mußte es aber erregen, wenn im Jahre 1926 eine Patentanmeldung zur Auslegung gelangte, nach welcher Extraktionstran zur Reinigung zuerst einer alkalischen Behandlung bis zur Bildung einer homogenen Masse und hierauf einer schwefelsauren Behandlung bis zur Trennung dieser homogenen Masse in „gereinigten Tran“ und Unterlauge stattfinden sollte; mit anderen Worten: der Extraktionstran sollte solange mit Lauge verseift werden, bis sich ein einheitlicher Leim gebildet hatte, aus dem dann durch Schwefelsäure die Fettsäure ausgeschieden wurde.

Auf diese Anmeldung wurde dann nach mehr als drei Jahre währendem Einspruchsverfahren das D.R.P. Nr. 494 691 erteilt, mit dem eingeschränkten Patentanspruch, „daß man den Extraktionstran mit einer zur Verseifung der Neutralfette nicht ausreichenden Menge Alkali behandelt und hierauf durch Zusatz einer verdünnten Säure die Verunreinigung und die Transubstanz abscheidet“.

Es dürfte keinem Zweifel unterliegen, daß eine vollständige Verseifung des Extraktionstranes mit folgendem Aussalzen der Seife und deren Zersetzung trotz der etwas höheren Kosten für Abfall-

lauge und Säure eine reine Fettsäure und überdies in einem Arbeitsgang Reinigung und Spaltung ergibt.

Praktischerweise wird die alkalische Verseifung derart durchgeführt, daß das heiße Fett mit einem Ueberschuß an verdünnter Lauge, am besten Abfallauge anderer Industrien, bis zur völligen Verseifung versotten wird, worauf man das Ganze einige Stunden der Nachverseifung überläßt. Auf letzteres ist besonders zu achten, um schließlich eine möglichst neutralfettfreie Fettsäure zu erhalten. Nach Beendigung der Verseifung, deren Fortschreiten analytisch kontrolliert werden soll, wird ausgesalzen, wodurch die vorhandenen Oxyfettsäuren und der größte Teil der Verunreinigungen in die Unterlauge gehen. Eventuell kann dieser Vorgang wiederholt werden (vgl. hierzu die bekannten Lehr- und Handbücher der Seifenfabrikation über das Sieden auf mehreren Wässern, z. B. das Handbuch der Fette und Oele von Ubbelohde-Goldschmidt Bd. III, 2. Teil).

Oft scheiden sich große Mengen von Verunreinigungen ab, die entweder auf der flüssigen Seife schwimmen oder sich in einer Mittelschicht zwischen Kern und Unterlauge befinden.

Die ausgesalzene Seife wird schließlich wieder verleimt und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; auch hier wird aus Ersparnisgründen Abfallschwefelsäure, z. B. gebrauchte Akkumulatorensäure, verwendet. Bei Verwendung nitroser Schwefelsäure (aus Sprengstoffabriken) sind besondere Vorsichtsmaßregeln zur Schonung der Apparatur (verbleite Behälter) erforderlich.

Zur schnelleren, wenn auch nicht günstigeren Arbeit genügt es auch, die Fette mit Lauge zu verseifen und den so erhaltenen Leim direkt mit Schwefelsäure zu zerlegen, ohne ihn vorher ausgesalzen zu haben. Es wird dadurch wohl an Zeit und Salz gespart, dafür muß aber eine weniger reine Fettsäure und ein schwierigeres Arbeiten in Kauf genommen werden. Abgeschiedene Schmutzstoffe, die sich z. B. bei der Verarbeitung von schlechten Extraktionstranen zu großen Platten und Klumpen zusammenballen, die teils an der Oberfläche schwimmen, teils zu Boden sinken und Ablaufventile und Rohrleitungen verstopfen können, müssen aus der Fettsäure vor der weiteren Verarbeitung ausgeschöpft werden.

Nach dem beschriebenen Verfahren gelingt es auch, die schlechtesten Fette mit großem Gehalt an Oxysäuren zu völlig einwandfreien Fettsäuren zu verarbeiten. Selbstverständlich können auch auf diese Weise die höchsten Spaltungsgrade, nahezu 100%ige Fettsäure, erzielt werden, was für die Destillation geradezu das Ideal ist; man muß jedoch genau kalkulieren, denn schon bei nicht ganz billigem Bezug von Abfallschwefelsäure und -lauge stellt sich die Verarbeitung recht teuer, ganz abgesehen von der immerhin langen Chargendauer bis zur vollständigen Reinigung der Fettsäure und der verhältnismäßig großen damit verbundenen handwerksmäßigen Arbeitsleistung.

Zur praktischen Ausführung des Verfahrens verseift man in einem üblichen Siedekessel, wie z. B. in Fig. 64 dargestellt, oder in

einem gewöhnlichen Spitzbodenbehälter mit offener Dampfschlange, bringt dann die Seife als Leim oder nach dem Aussalzen und Entfernen der Unterlauge in einen unter dem Siedekessel befindlichen verbleiten Behälter, in welchem man unter Aufkochen mit direktem Dampf die Zersetzung mit Schwefelsäure durchführt. Die Anwendung zweier Behälter ist unbedingt erforderlich, weil die Zersetzung mit Schwefelsäure im Siedekessel in kürzester Zeit zu dessen Zerstörung führen, andererseits das Verseifen mit Lauge in einem ausgebleiten Behälter den Bleibelag durch Bildung von Plumbaten schädigen würde.

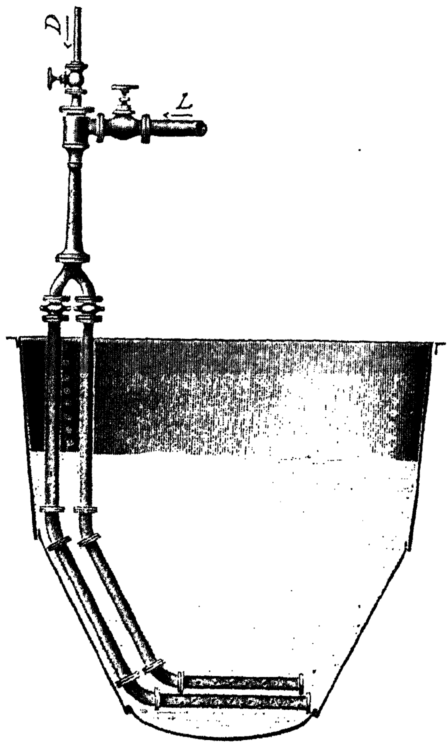


Fig. 64. Siedekessel zur Reinigung von Abfallfetten durch Verseifung.

Es wurde bereits erwähnt, daß die Verwendung von nitroser Schwefelsäure besondere Vorsichtsmaßregeln erfordert; es bezieht sich das besonders auf die Zerstörung der Bleiauskleidungen durch auch nur geringe Mengen von Salpetersäure, so daß die Zersetzung dann nur in säurefest ausgesteinten Behältern durchgeführt werden könnte; man wird deshalb möglichst von der Verwendung solcher Säure absehen, auch wenn sie durch ihren niedrigen Preis die Einkaufsabteilung mancher Fabrik verlocken sollte.

Die Zersetzung der gebildeten Seife mit Salzsäure verbietet sich aus dem schon früher erwähnten Grunde, daß diese Säure in jedem Grade der Verdünnung alle Werkstoffe in unrettbarer Weise angreift.

6. Unrealisierte und unrealisierbare Vorschläge zur Spaltung.

Abweichend von den bisher beschriebenen Spaltmethoden, welche auf der chemischen Wirkung der H- oder OH-Ionen beruhen und durch physikalische Hilfsmittel (Temperaturerhöhung)[1]) nur praktisch durchführbar gemacht, aber nicht bedingt werden (vgl. auch S. 62), fehlt es auch nicht an Vorschlägen, durch bloße physikalische Hilfsmittel die Spaltung herbeizuführen.

Ein Verfahren von Tern (D.R.P. 357 695) soll zur Spaltung von Triglyzeriden in Fettsäuren und Glyzerin in Gegenwart von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck durch die Wirkung von ultravioletten Strahlen dienen. Die Patentbeschreibung geht von der kühnen Behauptung aus, daß die Fette bei den bisherigen Spaltmethoden außerordentlich leiden, so daß meist dunkle Fettsäuren oder große Spaltungsverluste (!?) einträten. Die Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf die Fette ist aber bekanntlich von ganz anderer Art als der Erfinder dieses Verfahrens denkt (Voltolisierung, evtl. Vitaminisierung); jedenfalls tritt nicht die in der Patentschrift angeführte „Spaltung in kurzer Zeit“ ein; trotzdem der Vorgang unter gewöhnlichem Druck erfolgen soll, heißt es weiter, daß der „Inhalt des Autoklaven in einen „anderen“ Autoklaven abgelassen wird“; sollte vielleicht also eine eventuell beobachtete Spaltung auf der Druckspaltung beruhen? Von einer Nachprüfung oder versuchten Anwendung dieses Verfahrens ist übrigens begreiflicherweise nichts bekannt geworden.

C. Herstellung der Fettsäuren durch Zerlegung von Wachsen.

So wie die Neutralfette Ester der höheren Fettsäuren mit dem dreiwertigen Alkohol Glyzerin sind, so sind die Wachse Ester der Fettsäuren und der höheren aliphatischen einwertigen Alkohole; von diesem Gesichtspunkte aus müßten durch Zerlegung der Wachse in

[1]) Der Druck bei der „Druckspaltung“ dient nicht zur Unterstützung der chemischen Reaktion, sondern ist nur eine zwingende und aus apparativen Gründen unerwünschte Funktion der Temperatursteigerung über 100° in Anwesenheit von Wasser.

die betreffenden Alkohole und Fettsäuren die gleichen Fettsäureprodukte entstehen, wie bei der Hydrolyse der Fette. Es ist das jedoch nicht der Fall, denn die Fettsäuren der Wachse sind zum Teil andere, als die in den Neutralfetten vorkommenden, außerdem sind die höheren einwertigen Alkohole zum Unterschied vom Glyzerin nicht wasserlöslich, sondern werden bei der Spaltung von den Fettsäuren gelöst, in denen sie dann neben Kohlenwasserstoffen das „Unverseifbare" bilden.

Praktische Bedeutung haben von allen aus Wachsen zu gewinnenden Fettsäuren in erster Linie die des Wollfetts, die als Wollfettstearin und -olein in den Handel kommen.

Das Wollfett wird aus der Wolle entweder durch Extraktion mittels eines flüchtigen Lösungsmittels oder durch Waschen mit Seifenlösungen oder geeigneten Alkalisalzlösungen und Abscheidung aus den Waschwässern gewonnen. Die Herstellung des Wollfettes gehört nicht in den Rahmen dieses Buches.

Zur Darstellung der Fettsäuren aus dem Wollfett kann man entweder in geeigneter Weise mit Alkali verseifen und nachher destillieren oder einfach destillieren. Schon das D.R.P. 55 110 der Norddeutschen Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei beschreibt die Verseifung von Wollfett durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder wässeriger Lauge unter Druck, wonach dann die Einzelbestandteile durch fraktionierte Lösung gewonnen werden. Schmidt verseift nach dem D.R.P. 107 732 das Wollfett mit alkoholischem Alkali oder Ammoniak; hierbei geht der größte Teil der Fettsäuren in Lösung, während sich an der Oberfläche das Gemisch von Wachsalkoholen mit dem anderen Unverseiften abscheidet; die alkoholische Lösung wird abgezogen und nach dem Abdestillieren des Alkohols werden direkt aus den Alkalisalzen der Fettsäuren — den Seifen — die Fettsäuren durch Mineralsäuren abgeschieden; da die Verseifung in einem Arbeitsgang nicht bis zur Vollständigkeit gebracht werden kann, wiederholt man gegebenenfalls den Vorgang.

Es gibt noch eine Reihe anderer Verseifungsmethoden für Wollfett, die aber, soweit bekannt, keine praktische Verwendung gefunden haben.

Manning hat sich durch das D.R.P. 160 111 die Verseifung von Wollfett in einer ähnlichen Art patentieren lassen, wie er das bei der Fettspaltung (vgl. S. 65) vorgeschlagen hat; er empfiehlt, das geschmolzene Wollfett durch Aufprallen auf eine Prellwand staubförmig zu verteilen, während gegen die andere Seite der Prellwand Dampf strömt, der am Rande der Prellwand vorbeidringt, in dem vernebelten Wachs emporsteigt und es spalten soll. Das Verfahren dürfte für Wollfett kaum vom Papier in die Praxis übertragen worden sein, schon aus dem Grunde, weil durch die Kondensation des Sattdampfes untrennbare Emulsionen entstehen mußten, die nur durch Verdampfen des Wassers beseitigt werden können, so daß man dann wiederum die Wachsalkohole in der Fettsäure gelöst hätte.

Die einfachste und meist übliche Art der Gewinnung von Fettsäuren aus dem Wollfett ist die Zerlegung durch Destillation. Eine Reihe von Patenten beschreiben mehr oder minder komplizierte Arbeitsmethoden für die Destillation von Wollfett, die in der Regel kein schlechteres Produkt liefern als die einfache, auch sonst übliche Fettsäuredestillation, mit der wir uns noch im Kapitel „Veredelung der Fettsäuren" zu beschäftigen haben werden.

Von der Destillation der Fettsäuren aus Neutralfetten unterscheidet sich die Wollfettdestillation dadurch, daß sie in bezug auf die Zersetzlichkeit ihrer Produkte nicht so empfindlich ist, wie jene, so daß die Destillationstemperatur höher gehalten werden kann und soll.

Nach der üblichen Vorreinigung eine Azidifizierung vorzunehmen, wie sie manchmal vorgeschlagen wird, ist völlig zwecklos und kann beim Auswaschen der Reaktionsprodukte zu Emulsionsbildungen führen, die dann nicht einmal wie bei Emulsionen von Neutralfetten als ultima ratio durch Verseifung aufgehoben werden können.

Der einfachste Arbeitsgang der Wollfettdestillation ist der, daß das von mechanischen Verunreinigungen befreite Wollfett in die Destillationsblase gebracht und mit überhitztem Wasserdampf bei Temperaturen um 300° destilliert wird. Die Fraktionen im Laufe der Destillation sind recht verschieden, zuerst hellgelb und dünnflüssig, enthalten später Rohcholesterin und werden dunkler und beim Abkühlen erstarrend. Das Destillat wird vorteilhaft noch ein zweitesmal destilliert. Wie weit man die Destillation treibt bzw. wieviel Wollfettpech in der Blase zurückbleibt, ist nach Art des Rohstoffs und der Verwendungsmöglichkeit der Produkte verschieden.

Die Destillation von Wollfett unter Vakuum wurde zuerst durch das D.R.P. 74 882 vom Jahre 1893 beschrieben, wobei der Anwendung des Vakuums bedeutende Erfolge in bezug auf Helligkeit der Fettsäuren und der Cholesterine zugeschrieben wurde; die Destillation des möglichst wasserfreien Wollfettes sollte unter 100 mm Druck bei 360° C vorgenommen werden. Bei dieser, durch die Abwesenheit des die Destillation beschleunigenden Wasserdampfs bedingten Temperatur sind aber Zersetzungen der Destillate unvermeidlich. Durch die Destillation ohne Wasserdampf werden die Ester nur unvollkommen gespalten, und es destillieren außer einem Gemisch der Fettsäuren und der Alkohole auch teilweise unzersetzte Cholesterinester[1]).

Eine wichtige Verbesserung des Destillationsverfahrens zur Herstellung von Wollfettsäure wurde in der Verwendung der Vakuumwasserdampfdestillation gefunden, wie sie Sahlfeld im Jahre 1896 durch das D.R.P. 89 603 zuerst vorschlug. Trotzdem wird auch

[1]) Vgl. Herbig, Die Verwertung der Abfallprodukte der Wollwäschereien, Zeitschr. f. d. ges. Textilind. 1899/1900, S. 195.

jetzt noch Wollfett recht viel ohne verminderten Druck mit überhitztem Wasserdampf destilliert.

Das Wollfett kann auch vor der Destillation mit Kalk oder Alkalien unter Druck verseift und die Verseifungsprodukte nach Zersetzung mit Säuren weiter destilliert werden; die Vorteile der vorherigen Verseifung kommen aber nur zur Geltung, wenn für bestimmte Zwecke eine Trennung der Fettsäuren von den Alkoholen erwünscht ist, denn bei der Destillation mit Wasserdampf allein tritt ja auch schon Spaltung ein. Recht gute Destillate erhält man, wenn das Wollfett mit einem Ueberschuß von 3—4% Natronlauge unter möglichst hohem Druck verseift wird. Aus dem Reaktionsprodukte werden dann in einer Destillierblase die Alkohole (25—28%) abdestilliert, wobei diese erst flüssig und dann honigartig — später erstarrend — anfallen. Nach dem Abdestillieren der Alkohole wird der Blaseninhalt nach Zersetzung der Seife in üblicher Weise destilliert.

Häufig wird bei den Vorschlägen zur Verarbeitung von Wollfett der Unterschied zwischen diesem und Neutralfett nicht bedacht, insofern, als die Spaltung von Neutralfett mit Wasserdampf unter gleichzeitiger Destillation natürlich durch Zersetzung des Glyzerins zu Akroleinbildung und schon durch den Geruch unbrauchbaren Produkten führt, während die Alkohole des Wollfetts entweder unzersetzt destillieren oder höchstens sich teilweise in Kohlenwasserstoffe umsetzen und in beiden Fällen als Unverseifbares im Destillat erscheinen, so daß das Destillat immer für bestimmte Zwecke brauchbar ist. Für die Verwendung des Wollfettoleins oder -stearins ist es gleichgültig, ob die unverseifbaren Anteile hochmolekulare Alkohole oder Kohlenwasserstoffe sind.

Die Destillate des Wollfetts können in derselben Art, wie die aus den Neutralfetten gewonnenen Fettsäuren durch Abkühlen und Pressen in Wollfettstearin und -olein geschieden werden (vgl. hierzu S. 249).

Von den sonstigen pflanzlichen und tierischen Wachsen, über die man sich z. B. im Handbuch der Fette und Oele von Ubbelohde Bd. IV orientieren möge, kommen alle anderen für die Gewinnung von Fettsäuren vorläufig praktisch überhaupt nicht in Frage; es wäre höchstens noch das Montanwachs kurz in den Bereich unserer Besprechungen zu ziehen.

Die aus dem Montanwachs durch geeignete Vorbehandlung und Destillation erhältliche Montansäure, die ebenfalls zu den aliphatischen Fettsäuren gehört, wird als solche nicht isoliert und als freie Säure nicht verwendet. Das gereinigte Montanwachs enthält je nach seiner Herkunft 50 bis 100% dieser Säure[1]) teils frei, teils verestert mit hochmolekularen einwertigen Alkoholen, neben Unverseifbarem, das hauptsächlich aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht.

[1]) Vgl. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl., S. 744.

D. Gewinnung der Fettsäuren bei der Raffination von Neutralfetten.

Die Gewinnung der Fettsäuren bei der Raffination von Neutralfetten kann entsprechend dem Raffinationsvorgang sowohl auf physikalischem, wie auch chemischem Wege erfolgen. Die ursprüngliche Art dieses Arbeitsganges ist die Neutralisation der in den Fetten vorhandenen freien Fettsäuren durch Laugen und nachfolgende Zersetzung der so gebildeten Seifen durch Mineralsäuren. Die Neutralisation wird entweder im Oel selbst oder — aus einem Grunde, der sowohl für den Wert des raffinierten Oeles als auch für den der abgeschiedenen Fettsäuren eine Rolle spielt, — wegen der Vermeidung einer Einschließung von Neutralfett durch die gebildete Seife in Anwendung besonderer Verfahren in Lösungsmitteln vorgenommen. Als physikalische Methoden kommen das Herauslösen von Fettsäuren aus Neutralfetten mit flüchtigen Lösungsmitteln und die Abscheidung durch Destillation in Betracht.

Die Neutralisation der freien Fettsäuren mit Natronlauge wurde zuerst 1843 von Gwynne und 1855 von Evrard vorgenommen. Die Art der Laugenbehandlung, die Frage, ob mit konzentrierten oder verdünnten Laugen gearbeitet wird und die Nebenbedingungen des Raffinationsvorgangs, interessieren uns hier nicht, wo es sich nur um die Fabrikation der Fettsäuren handelt; in dieser Hinsicht sei auf die Spezialwerke, z. B. Ubbelohde, Handbuch der Fette und Oele I. Bd., 2. Aufl., S. 710 ff., verwiesen.

Die auf diese Art erhaltenen Seifen und die aus ihnen abgeschiedenen Fettsäuren enthalten meist 30 bis 40% Neutralfett und sind auch durch den Gehalt aller aus dem Neutralfett abgeschiedenen Schleimstoffe und sonstigen Verunreinigungen stark beschwert. Das Bestreben der Raffineure geht natürlich dahin, möglichst die Seife von Neutralfett zu befreien. Wie weit das in einzelnen Fällen gelingt, ist Sache der Raffineure, und übertriebene Angaben in dieser Beziehung, die von einem Neutralfettgehalt von 10 bis 20% sprechen, sind mit Vorsicht zu beurteilen.

Die Metallbank A.-G., Frankfurt, besitzt das D.R.P. 437 520, nach welchem das bei der Neutralisation der Fettsäuren durch Alkalilösungen gebildete Reaktionswasser durch Erwärmen unter Vakuum dauernd entfernt wird; neutralfettarme Fettsäure nach Zersetzung der gebildeten Seife soll die Folge sein.

Zu erwähnen ist hier noch, daß auch andere alkalische Stoffe als Natronlauge zur Neutralisation verwendet werden können, vor allem Soda nach dem D.R.P. 50 944 von Hagemann, ferner nach Klimont und nach dem D.R.P. 409 894 der Société Rocca Tassy et de Roux.

Wenn die Raffination mit Ammoniak erfolgt, genügt ein Kochen der Ammoniakseife mit Wasser, um sie zu zersetzen; für die Fettsäureerzeugung ein ideales Verfahren, das aber praktisch doch gewisse Schwierigkeiten aufweist; auch geht das Bestreben der Raffi-

neure nicht dahin, in erster Linie gute und leicht weiter zu verarbeitende Fettsäuren bei der Raffination zu erhalten. Auch Erdalkalien und Magnesia sind zur Bindung der freien Fettsäuren verwendet worden; die Zersetzung der so gebildeten Seifen, des Soapstocks, kann bei Erdalkalien jedoch nur durch Salzsäure erfolgen (über deren Gefährlichkeit für die Apparatur schon oft gesprochen wurde), weil sonst unlösliche Sulfate gebildet werden.

Für die Gewinnung von Seifen durch Bindung der freien Fettsäuren der in flüchtigen Lösungsmitteln gelösten Neutralfette kommen zwei Gesichtspunkte in Frage, und zwar die Benutzung von Lösungsmitteln, welche nur das zu entsäuerende Fett und die Fettsäuren lösen und nicht die Seife, oder umgekehrt die Benutzung solcher Lösungsmittel, welche Fett und Fettsäure nicht zu lösen vermögen, wohl aber die Seife. Zu den ersteren Verfahren gehört das nach dem D.R.P. 306 361 von Gleitz. Das Neutralfett wird z. B. in Benzol gelöst und dann mit der Alkalilösung innig verrührt. Zu erwähnen ist auch das D.R.P. 441 362 von Fauth, nach welchem die Fettsäuren in Form von Seifen aus der bei der Extraktion von Oelsaaten gewonnenen Miszella im gleichen Arbeitsgang mit der Pressung und Extraktion gewonnen werden. Zu den zweiten Verfahren gehört das (Amerikanisches Patent 645 623/1900) von Hopkinson, nach welchem die gebildete Seife durch einen Ueberschuß von Alkohol aus dem Fett herausgelöst wird. Auch bei dem Verfahren von Wilhelm (D.R.P. 425 124 und 451 360) wird die — hier durch Ammoniak gebildete — Seife in Alkohol gelöst.

Die auf die eine oder andere der beschriebenen Arten erhaltenen Seifen werden unter Erwärmen mittels Wasserdampfs vom Alkohol vor der Zersetzung befreit, wobei natürlich jeder Verlust von Alkohol tunlichst vermieden werden muß.

Nach neuesten Erfahrungen kann der durch Behandlung mit Alkalien erhaltene Soapstock durch Zentrifugieren in Hochleistungszentrifugen vom flüssigen Neutralöl befreit, und die Fettsäuren in reinerem, d. h. neutralölarmen Zustand gewonnen werden.

Die Gewinnung der Fettsäuren durch Lösen aus den Neutralfetten mittels flüchtiger Lösungsmittel wäre theoretisch in zweifacher Weise denkbar; entweder müßte die Trennung von Fettsäure und Neutralfett durch ein Lösungsmittel bewirkt werden, welches nur die Neutralfette, nicht aber die Fettsäuren löst. Ein solches existiert aber nicht, und überdies wäre es mit der Wirtschaftlichkeit dort nicht in Einklang zu bringen, wo die Fettsäuren nur einen geringen Bestandteil des Fettsäure-Neutralfettgemisches bilden. Der umgekehrte Vorgang, bei welchem das Lösungsmittel nur die Fettsäuren, nicht die Neutralfette löst, kommt aber praktisch gleichfalls nicht in Frage und hat sich aus verschiedenen Gründen wirtschaftlicher Art nicht einzubürgern vermocht, obwohl er unbestreitbar der idealste, in apparativer Hinsicht erstrebenswerteste wäre.

Zuerst hat im Jahre 1883 Schlinck mit seinem amerikanischen Patent 278 187 einen dahinzielenden Vorschlag gemacht, in neuerer

Zeit Bollmann mit seinem D.R.P. 345 350. Mischungen von Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, auch Aceton oder Acetessigester wurden vorgeschlagen; C. und G. Müller haben in ihrem D.R.P. 339 027 die Löslichkeit von Fettsäuren und Neutralfett in Pyridin benutzt und dann durch Zugabe von Wasser eine Pyridin-Fettsäurelösung von dem ausscheidenden Neutralfett zu trennen gesucht.

Praktisch aber haben sich diese physikalischen Trennungsmethoden nicht bewährt.

Einen weiteren Umfang nimmt dagegen die Abscheidung der Fettsäuren aus rohen Oelen durch Destillation ein, und es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um Verfahren der Zukunft handelt, welche die Abscheidung der Fettsäuren durch Neutralisation mit Alkali bald ersetzen werden, sobald Mittel and Wege gefunden sind, die anderen aus den rohen Oelen auszuscheidenden Stoffe — Schleimstoffe, Farbstoffe — unabhängig von der Entsäuerung wirtschaftlich zu entfernen. In erster Linie interessiert uns vom Gesichtspunkt der Fettsäurefabrikation die Tatsache, daß hier die Destillatfettsäuren direkt gewonnen werden, und zwar bereits in einem von Neutralfetten je nach dem Verfahren mehr oder weniger freien Zustand und auch frei von anderen Verunreinigungen, die ja nicht mitdestillieren, ein Vorteil vom Standpunkt der Fettsäuregewinnung, ein Nachteil vom Standpunkt des Raffineurs, weshalb auch aus diesen Kreisen häufig derartigen Verfahren vorgeworfen wird, daß sie wohl — sofern man sie nicht mit der chemischen Raffination kombiniert — schöne Fettsäuren, aber mindere Neutralöle liefern.

Erfahrungsgemäß finden sich bereits in den Kühlern und Vorlagen der Desodorierungsgefäße der Speiseölraffination geringe Mengen leicht flüchtiger Fettsäuren; auch die übliche Fettsäuredestillation ist im wesentlichen nichts anderes, als eine Trennung der Fettsäuren von allerdings sehr geringen Mengen Neutralfetts, und es muß theoretisch gleichgültig sein, wenn wir die Komponenten des Destillationsgutes in ihrem Mengenverhältnis umkehren.

Obwohl also an der Ausübung dieses Verfahrens nichts grundlegend Erfinderisches mehr zu leisten ist, sind doch eine Reihe von Patenten, sowohl in Deutschland als auch in anderen Staaten, auf verschiedene Modifikationen dieses Prinzips oder seiner Apparatur erteilt worden. Bei einem Teil der Patente ist die stilistische Leistung beim Verfassen des Patentanspruchs und der Patentbeschreibung höher zu werten, als der technische Effekt im Vergleich zu Bekanntem. Bei anderen sind aber unbestreitbar alle patentrechtlichen Möglichkeiten ausgenützt, um ein neues oder neu scheinendes Verfahren herauszuklügeln, wenn die die Neuheit begründenden Einzelheiten auch nicht immer wesentlich für den behaupteten oder wirklichen technischen Effekt sind.

Zu erwähnen sind hier hauptsächlich die folgenden Patente:

Teichner glaubt nach seinem D.R.P. 362 282 bei einer Temperatur von 240 bis 260° durch einen indifferenten Gasstrom die Fettsäuren aus dem Neutralfett abtreiben zu können, ein Verfahren, das

kaum für die Trennung geringer Fettsäuremengen von den Hauptmengen des Neutralfetts unter Schonung des letzteren geeignet sein dürfte.

v. Sigmond ist durch das D.R.P. 410 170, die Abscheidung von Fettsäuren aus Neutralfetten durch überhitzten Wasserdampf bei 120° und einem merkwürdigerweise als vorteilhaft bezeichneten Druck von 350 bis 250 mm Quecksilbersäule geschützt. Wie nach diesen Angaben bei 120° eine Destillation der Fettsäuren — abgesehen von den niedrigst siedenden Anteilen stattfinden soll, die aber eigentlich der Abtrennung bei der Desodorierung vorbehalten sind, ist nicht recht erklärlich, wenn man die auf S. 287 gebrachte Tabelle der Siedepunkte von Fettsäuren bei verschiedenen Drucken betrachtet. Ein Druckfehler in der Patentschrift ist ausgeschlossen, da nicht nur der Druck, sondern durch Abzug von 760 mm auch das Vakuum angegeben ist (410 bis 510 mm).

Für die Abscheidung der Fettsäuren aus Neutralfetten kommen auch die später S. 208 unter den „Neueren Destillationsverfahren" beschriebenen Patente von E. Wecker und der Metallbank A.-G., Frankfurt a. M., in Frage. Obwohl diese Patente in erster Linie auf die Abscheidung von Fettsäuren aus den Neutralfetten hinzielen und daher logischerweise an diese Stelle gehörten, werden sie doch auch für die technische Fettsäuredestillation empfohlen und verwendet, so daß es dem Zwecke dieses Buches besser entspricht, sie dort zu behandeln.

Es mag noch vereinzelte Raffinationsverfahren geben, welche die Abscheidung der Fettsäuren bezwecken, die aber wegen der Seltenheit oder praktischen Unmöglichkeit ihrer Anwendung in einem der Fabrikation der Fettsäuren dienenden Buch übergangen werden können.

E. Anfall von Fettsäuren bei der Verarbeitung von Produkten anderer Industrien.

Es soll ausdrücklich bemerkt werden, daß dem Rahmen des Buches entsprechend hier nicht von den Abfallfetten — übrigens ein durchaus nicht festliegender Begriff — wie z. B. Lederfett, Bratfett und dgl., aus denen dann in üblicher Weise die Fettsäuren hergestellt werden können, die Rede sein soll. Nur soweit die Abfallstoffe primär hauptsächlich oder wesentlich Fettsäuren enthalten, sollen sie erwähnt werden.

In den Abfallprodukten mancher Industrien fallen bisweilen mehr oder minder verunreinigt und mit anderen Substanzen gemengt Fettsäuren an, die man nach Möglichkeit zu isolieren und zu reinigen sucht, um sie in der Seifenindustrie oder in der Schmiermittelindustrie zu verwerten. Der technisch wichtigste dieser Abfallstoffe ist wohl das Tallöl, das sich bei der Sulfatzellstoffabrikation in der Ablauge als braune,

übelriechende, ölartige Masse vorfindet; es enthält nach der Reinigung neben Harzsäuren, die die Hauptmenge ausmachen, etwa 8% Fettsäuren. Nach Hasselström[1]) sind es hauptsächlich Oelsäure, wenig Palmitinsäure und Linolensäure, ferner Lactone und ähnliche Stoffe, welche die Fettsäureanteile ausmachen. Dieses Tallöl wurde besonders in der Zeit des Rohstoffmangels in Deutschland für die Seifenindustrie als billiges Rohmaterial herangezogen; zufolge seiner Zusammensetzung läßt es sich sowohl alkalisch wie kohlensauer verseifen, da jedoch ein recht beträchtlicher Betrag von Unverseifbarem — meist gegen 17% — zugegen war, konnte die Anwendung — abgesehen vom störenden Geruch — nur auf etwa ein Viertel des Ansatzes beschränkt sein. Die zeitweise unter verschiedenen Phantasienamen angebotenen „deutschen Pflanzenölfettsäuren“, die nichts anderes als ein Tallöl waren, sind bald vom Markt verschwunden, ebenso das Savonetteöl, das jedoch für Bohröle und manche Spinnöle anscheinend recht geeignet war.

In neuerer Zeit kommt schwedisches Tallöl mit einem Gehalt an Unverseifbarem von ca. 10% und destilliertes schwedisches Tallöl mit ca. 5 Unverseifbarem in den Handel. In Deutschland ist die Verwendung von Tallöl beschränkt und für die Seifenindustrie von den jeweiligen Oelpreisen abhängig. Die Preisspanne zwischen den fetten Oelen und raffiniertem oder destilliertem Tallöl muß aber recht bedeutend sein, um Anreiz zu seiner Verwendung zu bieten.

Zur Beseitigung des unangenehmen Geruchs des Tallöls oder seiner Seifen versucht Gutzeit nach dem D.R.P. 390 650 die den Geruch verursachenden flüchtigen Bestandteile dadurch zu entfernen, daß er dampfbeheizte Metallzylinder in mit Tallöl gefüllten trogartigen Behältern derart rotieren läßt, daß sie mit ihrem unteren Teil in die Masse eintauchen; das vom Zylinder bei der Umdrehung Mitgenommene wird am oberen Teil durch Messer abgestreift.

Gleichzeitig mit der Geruchsverbesserung erhält Melamid nach D.R.P. 361 734 und D.R.P. 371 525 eine Abtrennung der Fettsäuren von den Begleitstoffen, indem er das Tallöl der Hydrogenierung unterwirft unter vorheriger Destillation bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum.

Die Herstellung von Fettsäuren aus Tallöl schützt das D.R.P. 443 960 von Roll. Nach den Angaben der Patentschrift wird in einem organischen Lösungsmittel verseift; hierbei sollen sich die Harzsäureseifen leichter abscheiden, als die Fettsäureseifen, besonders wenn man in Gegenwart von etwas Alkohol arbeitet. Bei längerem Stehenlassen soll sich die Harzseife als gelatinöse Masse unten absetzen, während sich die Fettsäureseifen an der Oberfläche ausscheiden und das Unverseifbare in Lösung verbleibt. Das Verfahren, das im Laboratorium ganz die beschriebenen Resultate bei Verwendung der meisten Tallölsorten zeigt, versagt im Großbetriebe, weil sich die beiden Seifensorten nicht wie gewünscht trennen lassen.

[1]) Ref. Chem. Centralbl. II, 97, 1349 (1926).

Auch durch Esterifizierung, durch die verschiedensten Destillationsverfahren und Raffinationsmethoden teils ganz abenteuerlicher Art wurde versucht, die Fettsäuren des Tallöls hochwertig zu machen. Eine ganze Reihe von Patenten darüber sind vorhanden; sie sind heute ohne Interesse, denn die in den Ursprungsländern primitiv hergestellten Destillate entsprechen den billigen Anforderungen an diesen Rohstoff.

Ob die in den japanischen und anderen Erdölen in geringem Prozentgehalt vorkommenden Fettsäuren (s. S. 260) Gegenstand eines wirtschaftlichen Verfahrens zum Zwecke ihrer Gewinnung sein werden, ist wohl sehr zweifelhaft.

Aus dem Teer harzreicher Hölzer kann man höhere Fettsäuren, z. B. Palmitin- und Oelsäure, neben anderen organischen Verbindungen gewinnen. Es kann das bei der Zerlegung des Teers durch aufeinander folgende Behandlungen mit Lösungen von Alkalikarbonaten und alkalischen Laugen in sauere (phenolische) und indifferente Substanzen und Destillation unter vermindertem Druck vor sich gehen; auch mit überhitztem Wasserdampf sind pechfreie Oele gewonnen worden.

Das D.R.P. 314 358 von E. Börnstein betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von höheren Fettsäuren und anderen organischen Säuren aus Holzteer, nach welchem der Teer der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck — etwa 15 mm — unterworfen wird, und aus der bei 190 bis 235° übergehenden Fraktion die Fettsäuren in bekannter Weise isoliert werden. Nach Angabe der Patentschrift gehen bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf 70 bis 80% des Teers in Form gelber Oele mit dem Wasserdampf über, während ein Pech zurückbleibt. Aus dem bei den genannten Teerprodukten gebildeten Kondensat werden durch die Behandlung mit Alkali die Fettsäuren verseift, dann abgeschieden und noch einmal destilliert. Das gewonnene Fettsäuregemisch soll der Hauptmenge nach aus Palmitin- und Oelsäure bestehen, wozu noch eine kleine Menge Tallöl (flüssige Abietinsäure)[1]) kommt.

Eine praktische Bedeutung hat dieses Patent bis jetzt nicht gefunden, auch nicht, als es dann später durch das Zusatzpatent D.R.P. 315 417, welches auch Behandlung von Braunkohlenteer und Torf vorsieht, ergänzt wurde.

F. Erzeugung synthetischer Fettsäuren.

Die synthetische Darstellung der Fettsäuren ist vorläufig über das Stadium der Vorschläge und Versuche, teilweise nur solcher von laboratoriumsmäßigem Charakter, nicht hinausgekommen. Die nahe-

[1]) Vgl. hierzu Zeitschr. f. angew. Chemie 1909, 22, 582.

liegendste Darstellung, die Oxydation der Paraffine nach dem Schema:

$$C_nH_{2n-2} + 3O = C_nH_{2n}O_2 + H_2O$$

bietet erhebliche Schwierigkeiten.

Bereits im Jahre 1870 wurde versucht, flüssige Kohlenwasserstoffe in Fettsäure umzuwandeln.[1]) Das älteste ausführliche Patent über ein Verfahren zur Oxydation von Petroleum und ähnlichen Kohlenwasserstoffen oder deren Gemengen zu Karbonsäuren und zur Herstellung von Seifen und Estern dieser Säuren ist das D.R.P. 32705 von Schaal aus dem Jahre 1884. Aus historischen Gründen seien die weitgehenden Ansprüche dieses Patentes nachstehend angeführt:

1. Ueberführung des Petroleums und der Kohlenwasserstoffe der Destillation von Braun- und Steinkohlen, Torf, Schiefer usw. in organische Säuren, indem man bei Gegenwart von ätzenden Alkalien, Erdalkalien, Alkalikarbonaten oder sonst alkalisch reagierenden Stoffen die Kohlenwasserstoffe mit einem Luft- oder Sauerstoffstrom mit oder ohne Druck bei erhöhter Temperatur behandelt und die demnächst entstehenden Seifen zersetzt, das Gemisch der freien Säuren extrahiert und durch fraktionierte Destillation oder auf Grund der ungleichen Löslichkeit im Petroleum oder ähnlichen Lösungsmitteln in Einzelfraktionen sondert. — 2. Ueberführung des Petroleums und der Kohlenwasserstoffe der Kohlen- usw. Destillation in Säuren, indem man dieselben mit indifferenten Stoffen, wie Bimsstein, Infusorienerde, Kochsalz, Glaubersalz, auch Kupfersalzen und Alkalien innigst vermengt und mit einem Luftstrom in der Kälte oder Wärme mit oder ohne Druck behandelt und die Seifen wie in Anspruch 1 weiter behandelt. — 3. Ueberführung des Petroleums und der Kohlenwasserstoffe der Kohlen- usw. Destillation in Säuren, indem man dieselben mit Chlorkalk fein anreibt, mäßig erwärmt, das Gemisch mit Salzsäure vom Kalk befreit, die gebildeten organischen Säuren mit Alkalien auszieht, schließlich das zurückbleibende Oelgemisch mit Aetznatron schmilzt und die Seifen wie in Anspruch 1 weiter behandelt. — 4. Ueberführung des Petroleums und der Kohlenwasserstoffe der Kohlen- usw. Destillation in Säuren, indem man dieselben in ein durch Gasleitungsrohre verbundenes System von Gefäßen bringt, gleichzeitig Salpetersäure mit Luft auf die Kohlenwasserstoffe bei entsprechender Erwärmung einwirken läßt, schließlich durch Alkalien die gebildeten organischen Säuren entzieht, das zurückbleibende Oelgemisch mit kaustischen Alkalien schmilzt und die gebildeten Seifen wie in Anspruch 1 weiter verarbeitet. — 5. Ueberführung der durch Oxydation von Petroleum und ähnlichen Kohlenwasserstoffen nach Patentanspruch 1 bis 4 sowie der durch Oxydation mit Luft ohne Alkalien und selbst auch bei Ansäuerung erhaltenen Säuren sowie der aus den Monochlor- und Monosulfoverbindungen des Petroleums usw. durch Schmelzen mit kaustischen Alkalien erhaltenen Säuren nach entsprechender, in der Beschreibung ausgeführter Reinigung und Trennung in Seifen und esterartige Verbindungen, welche teils zu Parfümeriezwecken, teils als Ersatz natürlicher Oele und Fette, teils an Stelle von Wachs, Asphalt, Pech und Lackharzen Verwendung finden können. — 6. Die Verwendung der nach Patentanspruch 1 bis 4 isolierten flüssigen

[1]) Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl., Berlin 1924, S. 493 ff.

Säuren, ferner der nach Anspruch 1 bis 3 zu erhaltenen Sulfosäuren und Säureester, letztere in Verbindung mit den Säuren, als Ersatz für Tournanteöl.

Praktische Bedeutung hat dieses Patent trotz der gründlichen und fast das ganze Arbeitsgebiet umfassenden Formulierung der Patentschrift nicht gewonnen.

Soweit bekannt, sind die ersten größeren Versuche, die jedoch auch nicht zum regelmäßigen Großbetrieb führten, von der Pardubitzer Mineralölfabrik David Fanto & Co. durchgeführt worden. Es wurde ein sauerstoffangereicherter Luftstrom solange durch geschmolzenes Paraffin geleitet, bis der erforderliche Oxydationsgrad, d. h. die Bildung von Fettsäuren erreicht war. Das erhaltene Säuregemisch wurde versuchsweise in größerem Maßstabe zur Herstellung von Seifen verwendet, jedoch waren diese dunkelbraun, schmierig und von geringer Schaumkraft.

Der Oxydationsvorgang kann durch Katalysatoren beschleunigt werden, ebenso durch Verwendung von reinem Sauerstoff statt des Luftsauerstoffs oder von Ozon.

Die große Reihe der Patente auf dem Gebiete der Fettsäuresynthese aus Kohlenwasserstoffen gliedert sich in solche, die mit molekularem Sauerstoff (Luftsauerstoff) evtl. in Gegenwart von Katalysatoren, solchen, die mit naszierendem Sauerstoff (Ozon) und schließlich solchen, die nach der Grignardschen Synthese oder ähnlichen chemischen Methoden arbeiten.

Zur ersten Gruppe gehört nächst dem bereits erwähnten Schaalschen Standardpatent das D.R.P. 350 621 von W. Mathesius; es geht von den bekannten Voraussetzungen des Schaalschen Patents aus, nach welchem die Gewinnung von Fettsäuren durch Oxydation mittels Sauerstoff erfolgt, die jedoch bei niedrigen Temperaturen zu sehr schlechten Ausbeuten führt, während bei hohen oberhalb einer gewissen Grenze die Möglichkeit einer zu weit fortschreitenden Oxydation, ja von Verbrennungen und Explosionen gegeben ist. Mathesius verhindert dies dadurch, daß er in Gegenwart von Wasser bzw. Wasserdampf bei einem Druck von 25 at im geschlossenen Druckgefäß arbeitet, wobei er Fettsäureausbeuten von 60% und darüber erhalten will. Die Reaktion kann durch bekannte Katalysatoren (beispielsweise Nickeloxyd) wesentlich gefördert werden.

Später wurde dann durch das als Zusatzpatent genommene D.R.P. 385 402 geschützt, nicht nur Kohlenwasserstoffe, sondern auch Montanwachs durch dieselbe Behandlung in Fettsäuren umzuwandeln. Es ist jedoch bekannt, daß im Montanwachs (vgl. S. 136) ohnehin bereits mindestens 50% Fettsäuren (evtl. in Form von Estern) vorhanden sind; da nun nach einem Ausführungsbeispiel der Patentschrift eine Ausbeute von rund 50% des verwendeten Montanwachses erhalten wird, wobei der Autoklav mehrere Stunden bis zu einem Druck von 30 at erhitzt worden war, ist anzunehmen, daß es sich bestenfalls um eine, auf andere Weise leichter erreichbare Spaltung gehandelt habe.

Die sonst ähnliche Beschreibung des D.R.P. 377 855 von Schaffner unterscheidet sich im wesentlichen von den vorhergehenden dadurch, daß das zugesetzte Wasser während der Oxydation mit dem Paraffin mittels aliphatischer oder aromatischer Sulfosäuren (Reaktivspalter) emulgiert wird.

Nach dem D.R.P. 346 520 von F. Bayer & Co., Leverkusen, oxydiert man Kohlenwasserstoffe mit Luft, nachdem sie vorher mit Leichtmetallen gemischt worden waren; die Wirkung scheint auf der Eigenschaft der Leichtmetalle zu beruhen, daß sie als Sauerstoffüberträger fungieren können.

Das D.R.P. 382 496 der Kliva G. m. b. H. schließt sich inhaltlich an das Mathesiussche Verfahren an, denn man oxydiert in Gegenwart von Wasser, benützt aber die Metalle der Eisen- und Kupfergruppe und Edelmetalle als Katalysatoren.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik schützt sich durch das D.R.P. 405 850 die Oxydation von Paraffin mittels durchgeblasener oxydierender Gase bei erhöhter Temperatur unter Verwendung von indifferenten oder auch katalytisch wirkenden Körpern von großer Oberfläche (Späne, Ringe, Kugeln); dichte Körper mit glatter Oberfläche erwiesen sich besser geeignet als poröse; das weitere D.R.P. 405 636 derselben Firma schützt nur die Trennung der Fettsäuren vom Paraffin durch stufenweise Neutralisation, wodurch verhindert werden soll, daß ein Teil des ursprünglichen Materials immer weitergehend oxydiert und abgebaut wird, während der größere Teil unangegriffen bleibt.

Das D.R.P. der Deutschen Erdöl A.-G. besagt, daß Kohlenwasserstoffe in flüssigem und bewegtem Zustand fein verteilt bei zwischen ihrem Schmelz- und Siedepunkt liegenden Temperaturen mit sauerstoffhaltigen Gasen behandelt werden, was kaum etwas Neues darstellt.

Für die Herstellung von Fettsäuren durch Ozonbehandlung der Kohlenwasserstoffe sind die bahnbrechenden und äußerst interessanten Untersuchungen von Harries und Koetschau bekannt, die zum D.R.P. 324 663 führten, das zum Unterschiede von manchen anderen Patenten auf diesem Gebiete auf wirklicher Forschertätigkeit beruht, dem aber gleichfalls nicht der praktische Erfolg beschieden war, den es verdient hätte. Raummangel verbietet es, auf Einzelheiten dieser interessanten Patentschrift einzugehen; sie beschreibt die Darstellung von Fettsäuren durch Spaltung von Ozoniden der aliphatischen, eine höhere Jodzahl besitzenden Kohlenwasserstofföle, insbesondere der Ozonide des carbürhaltigen aliphatischen Erdöls sowie der Teerprodukte von Braunkohlenschiefer, Torf und bituminösem Asphalt dadurch, daß man die Ozonide der erwähnten Oele oder ihrer Destillate oder ihrer wasserstoffärmeren Zersetzungsprodukte mit chemischen Agenzien, vor allem Wasserdampf, Alkalilauge und Schwefelsäure behandelt, ferner die Weiterbehandlung etwaiger beim Verfahren gebildeter Peroxyde und die Möglichkeit der Spaltung der Ozonide in indifferenten Lösungsmitteln. Später haben dieselben

Verfasser dann ihr Verfahren durch die Zusatzpatente 332 478 und 332 594 ergänzt; das erste behandelt die Spaltung der Ozonide in ihrem Entstehungszustand oder nach der Bildung mittels Schwefeldioxyd, Sulfiten, Zink oder ähnlichen Metallen und mittels Säuren, während das zweite die Spaltung durch Oxydation betrifft.

Harries, Koetschau und Fonrobert haben vor allem die Umwandlung von Gasöl aus Braunkohlenschwelteer in nicht explosive Ozonide und aliphatische, gut schäumende Seifen liefernde Fettsäuren studiert und ausführlich beschrieben.[1]) Der Verlauf der Harriesschen Reaktion macht in den Braunkohlenteerölen endständig konjugierte Doppelbindungen wahrscheinlich; bei der Ozonisation tritt Formaldehyd auf, ferner wurden auch andere Aldehyde, Ketone und niedere Fettsäuren gefunden. Es gelang, zunächst etwa 20% eines Gemisches von Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure zu erhalten, die Menge der Nebenprodukte konnte jedoch durch Behandlung des Rohmaterials mittels flüssiger schwefliger Säure nach Edeleanu später erheblich verringert werden. Das Verfahren wurde in einem Versuchsbetriebe ausgeführt, aber die Betriebskosten gestatteten keine Rentabilität.

Im Zusammenhang mit diesen Verfahren sei auch die Abhandlung von Koetschau und Flemming über die Oxydation gesättigter Kohlenwasserstoffe durch Ozon genannt; zyklische gesättigte Kohlenwasserstoffe werden z. T. in hochmolekulare Säuren übergeführt, deren Struktur noch nicht ermittelt werden konnte.[2])

Ebenfalls nicht mit elementarem, sondern mit naszierendem Sauerstoff soll nach dem D.R.P. 344 877 von Strache gearbeitet werden, und zwar mit solchem, der aus gelinde wirkenden Oxydationsmitteln frei wird; als ein Beispiel hierfür führt die Patentschrift die sonst nicht gerade milde wirkende Chromsäure an. Zunächst werden aus den Ausgangsprodukten in bekannter Weise die ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch Anlagerung an Mineralsäuren herausgeholt, und das Gemisch der Säureester wird unter anfänglicher Kühlung oxydiert.

Bei der von F. Fischer und Tropsch nach der Vorschrift des D.R.P. 346 362 vorgenommenen Oxydation von Montanwachs durch Ozon scheint es sich um Verwandlung der Montansäure in eine Oxysäure zu handeln, was sich aus den angegebenen Prozentzahlen der Elementaranalyse für C, H und O, sowie aus dem gefundenen Molekulargewicht des Endproduktes ergibt.

Von einer erfolgreichen Anwendung der Grignardschen Synthese, d. i. von Einwirkung von Kohlendioxyd auf Magnesiumhalogenalkyle, und ähnlicher chemischer Verfahren bei der praktischen Synthese von Fettsäuren kann ebenfalls nicht die Rede sein.

Zelinsky hatte mit seinem D.R.P. 151 880 vorgeschlagen, dadurch Fettsäuren aus Kohlenwasserstoffen (Rohnaphtha und dgl.) zu erhalten, daß dem durch Chlorieren der Erdölfraktionen erhaltenen, in wasserfreiem Aether gelösten Gemisch Magnesium unter Zusatz

[1]) Chem. Ztg. 41, 117 (1917); vgl. auch Ber. 52, 65 (1919).
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 37, Aufsatzteil, S. 42 (1924).

eines katalytischen Mittels (z. B. Jod, Jodmethyl, Aluminiumhalogeniden, Jodwasserstoff, Chlorwasserstoff) zugefügt wird, worauf man unter Abkühlung trockene Kohlensäure einleitet, unter deren Einwirkung komplexe magnesium-organische Verbindungen entstehen, welche bei der Zersetzung mit angesäuertem Wasser Lösungen der Magnesiumsalze organischer Säuren liefern. Obwohl sich die geschilderte Arbeitsmethode nicht ins Praktische hatte übersetzen lassen, versuchte W. Schrauth einen ähnlichen Weg zu gehen und schlug mit dem D.R.P. 327 048 vor, unter Vermeidung des kostspieligen Magnesiums Fettsäuren aus Leuchtöl und Spindelöl zu gewinnen, und zwar durch Behandlung der chlorierten Produkte nach der Varrentrappschen Reaktion (Alkalischmelze bei 200 bis 300°).

Verfahren zur Paraffinoxydation liegen noch vor von der Chemischen Fabrik Troisdorf (Dr. Hülsberg & Seiler), von F. Fischer und Schneider, der Firma Georg Schicht A.-G. und Ad. Grün, von Ubbelohde und Eisenstein, Kelber, Lauterbach, H. H. Franck u. a. Nach H. H. Franck wird beispielsweise Paraffin im zirkulierenden Sauerstoffstrom in Gegenwart von Vanadinsalz als sehr wirksamer Katalysator oxydiert. Die Ausbeute betrug nach halbstündiger Oxydation 85 bis 90% Karbonsäuren, von denen 70—75% technisch verwertbar waren. Franck veresterte diese Fettsäuren mit Aethylalkohol oder Glykol und konnte genußfähige Produkte erzielen (Tego-Glykol).[1])

Weitere Einzelheiten über die Gewinnung von Fettsäuren durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit Luft, Sauerstoff, Ozon, H_2O_2 in Gegenwart der verschiedensten Reaktionsbeschleuniger findet man in der instruktiven Uebersicht von Holde.[2])

Ob sich das eine oder andere der beschriebenen Verfahren oder ähnliche noch im Schoße der Zukunft schlummernde zu einem praktisch brauchbaren entwickeln wird, sei dahingestellt, zumal die Seifenindustrie, für welche solche synthetische Fettsäuren zunächst hauptsächlich in Betracht kämen, in bezug auf die an ihr Rohmaterial gestellten Anforderungen immer anspruchsvoller wird und heute bereits sogar eine Reihe recht guter Rohstoffe für Kernseifen zurückweist, so daß künstliche Fettsäuren, um dort Absatz zu finden, schon von ganz hervorragender Qualität sein oder besondere Preisbegünstigung aufweisen müßten.

Eher scheint es vielleicht möglich, überhaupt an Stelle der fettsauren Salze ähnlich wirkende Ersatzprodukte einzuführen, ein Gedanke, der vielfach bereits zu wissenschaftlichen Untersuchungen und zu interessanten Patenten geführt hat, beispielsweise dem D.R.P. 336 212 von Willstätter oder den „Säureseifen" von Hartmann und Kägi,[3]) deren Verfolgung jedoch außerhalb des Rahmens dieses Buches liegt.

[1]) Chem. Ztg. 44, S. 49 (1920).
[2]) Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl., Berlin 1924, S. 493 ff.
[3]) Vgl. Ubbelohde, III. Bd., 2. Teil, 2. Aufl., S. 64.

G. Betriebsanalyse und Betriebskontrolle.

Die Betriebsanalyse hat sich mit drei Gruppen von Untersuchungen zu befassen, und zwar mit der Analyse der Rohstoffe, der analytischen Kontrolle der Arbeitsvorgänge (Spaltung, Destillation) und der Prüfung der fertigen Fettsäuren.

Die Analyse der Rohstoffe teilt sich wieder in die Fettanalyse und die Analyse der Hilfsstoffe. Die Analyse der Rohstoffe lastet dem Chemiker in der Fettsäure-Industrie eine hohe Verantwortung auf, denn jeder Mißerfolg, der durch schlechtes oder schwer verarbeitbares Rohmaterial hervorgerufen wird, wird ihm zur Last geschrieben. Andererseits muß er damit rechnen, daß oft in der Fettsäure-Industrie Abfallfette gekauft werden, die nur durch den Preis blenden, die aber irgendwelche versteckte Mängel besitzen, die er oft auch nicht einmal bei der üblichen Analyse feststellen kann, die sich aber im Betrieb meist schon bei der Vorreinigung in erschreckender Weise bemerkbar machen. Es kann beispielsweise ein zur Fettsäurefabrikation bestimmtes Fett recht gute Analysendaten zeigen, etwa bloß 3% Unverseifbares, die aber z. B. unentfernbare Schleimstoffe sein können, so daß sich das Fett nicht einmal in der beabsichtigten Weise vorreinigen läßt.

Der Chemiker, insbesondere der jüngere, wird daher gut tun, sich mit der bloßen Analyse der Rohfette nicht zu begnügen, sondern möglichst betriebsähnliche, qualitative Versuche im Laboratorium auszuführen.

Obwohl es für den Anfänger wichtig zu wissen wäre, welche Hilfsmittel in jedem Fettlaboratorium vorhanden sein müssen — nicht selten mangelt es auch in größeren Betrieben an dem einen oder anderen — kann hier nicht darauf eingegangen werden, eine komplette Laboratoriumseinrichtung zu beschreiben; der Interessierte wird aber ohne weiteres ihm fehlende Hilfsmittel beim Studium eines der vielen Kataloge der einschlägigen Firmen finden.

Als Grundsatz diene dem jungen Chemiker, daß er seinem Betriebe weniger schadet, wenn er einmal in übertriebener Vorsicht davon abrät, irgend ein Abfallfett zu kaufen — vorausgesetzt, daß er danach gefragt wird — als wenn er in falsch verstandenem Optimismus seiner Firma und sich unlösbare Probleme bei der Verarbeitung solcher Fette aufhalst.

Dem Verfasser ist eine Reihe solcher Fälle bekannt: so wurde der vor einigen Jahren viel angebotene und gehandelte Malabartran in großen Mengen zur Herstellung von Destillatfettsäuren gekauft, dessen Verarbeitung dann nicht nur manchem Chemiker die Stellung gekostet hat, sondern auch den Firmen schwerste Verluste brachte.

Die wichtigsten Untersuchungen sind die folgenden, die nach den w ö r t l i c h zitierten „Einheitsmethoden" auszuführen sind.

Die Bestimmung etwa vorhandenen Wassers durch Trocknung bei 100—105° C oder durch die Xyloldestillationsmethode wird als allgemein bekannt nicht eigens beschrieben.

1. Unverseifbares.

Das Unverseifbare umfaßt die natürlichen unverseifbaren Stoffe (Sterine und auch Kohlenwasserstoffe), sowie die mit gewöhnlichem Wasserdampf nicht flüchtigen organischen Stoffe, wie Mineralöle und dergleichen.

Unabhängig von der Art des Fettes, also auch bei Tranen, Wollfett usw. kann das Unverseifbare nur als Aethylätherextrakt (Methode a) quantitativ erfaßt werden. Die Petroläthermethode (b) wird nur beibehalten, weil sie in manchen Fällen — unter ausdrücklicher Verantwortung durch den Analytiker — leichter zum Ziel führt.

a) Aethylätherextrakt.

5 g Fett werden mit 12—15 ccm alkoholischer 2 n-Kalilauge in einer Schale auf dem Sandbad verseift, wobei das Gemisch unter vorsichtigem Erwärmen bis zur Trockene gerührt wird. Die Seife wird mit etwa 50 ccm warmem Wasser unter Nachspülen mit etwa 10 ccm Alkohol in einen Scheidetrichter gebracht, die abgekühlte Seifenlösung mit 50 ccm Aethyläther ausgeschüttelt und dies ein- bis zweimal mit je 25 ccm Aether wiederholt. Sollten sich die Schichten nicht glatt absetzen, so läßt man einige Kubikzentimeter Alkohol am Rande des Scheidetrichters herabfließen.

Die vereinigten Aetherauszüge werden mit 1—2 ccm n/1-Salzsäure und 8 ccm Wasser unter Zusatz von Methylorange gewaschen und nach dem Abziehen der Säureschicht mit 3 ccm alkoholischer n/2-Kalilauge und 7 ccm Wasser entsäuert. Nach einigem Stehen wird die alkoholische Schicht abgezogen und die ätherische Lösung destilliert. Der Aetherextrakt wird bei 100° getrocknet, bis sich das Gewicht in viertelstündigem Trocknen nur mehr um höchstens 0,1% ändert.

b) Petrolätherextrakt.

5 g Fett werden mit 12—15 ccm alkoholischer 2 n-Kalilauge etwa 20 min unter Rückfluß verseift, mit ebensoviel Wasser versetzt und, falls dabei Ausscheidungen auftreten, nochmals aufgekocht. Die abgekühlte Seifenlösung wird mit etwa 50%igem Alkohol in einen Scheidetrichter gespült und mindestens zweimal mit je 50 ccm Petroläther (Kp. 45 bis 55°, bei 60° keinen Rückstand hinterlassend), ausgeschüttelt. Etwaige Emulsionen werden durch Zusatz kleiner Mengen Alkohol oder konz. Kalilauge beseitigt.

Die vereinigten Petrolätherauszüge sind zunächst mit 50%igem Alkohol, dem etwas Alkali zugefügt ist, und dann zur Entfernung mitgerissener Seifenreste wiederholt mit je 25 ccm 50%igem Alkohol zu waschen, bis diesem zugesetztes Phenolphtalein nicht mehr gerötet wird, wenn die alkoholische Waschflüssigkeit mit doppelter bis dreifacher Wassermenge verdünnt wird. Die petrolätherische Lösung wird wie oben weiterbehandelt.

2. Gesamtfettsäuren und Oxysäuren.[1])

a) *Gesamtfettsäuren einschließlich petrolätherunlöslicher Oxysäuren.*

Die nach Abtrennung des Unverseifbaren erhaltenen alkoholischen Seifenlösungen und Waschwässer werden vereinigt und eingedampft, bis der Alkohol völlig verjagt ist, darauf mit heißer verdünnter Salzsäure zersetzt[2]) und nach dem Abkühlen im Scheidetrichter bis zur Erschöpfung mit 50—100 ccm Aether ausgeschüttelt. Die mit 10%iger Kochsalzlösung neutral gewaschene Aetherlösung wird wie bei der Bestimmung des Aetherextraktes weiterbehandelt.

b) *Gesamtfettsäuren ausschließlich petrolätherunlöslicher Oxysäuren.*

Sollen die petrolätherunlöslichen Oxysäuren von der Bestimmung der Gesamtfettsäuren ausgeschlossen werden, so wird die Ausschüttelung gemäß *a* nicht mit Aether, sondern mit Petroläther vorgenommen. Der vorgewärmte Petroläther wird in dünnem Strahl unter gutem Umschwenken hinzugegeben, wobei sich die petrolätherunlöslichen Oxysäuren in braunen Flocken ausscheiden und an die Gefäßwand setzen oder zu Klumpen zusammenballen. Nach dem Ablassen des Petroläthers und Sauerwassers durch ein Filter wird das Gefäß und das Filter sorgfältig mit Petroläther nachgewaschen, die petrolätherische Lösung abgetrennt und wie die ätherische Gesamtfettsäurenlösung weiterbehandelt.

c) *Petrolätherunlösliche Oxysäuren.*

Die Menge Oxysäuren ergibt sich als Differenz der nach *a* und *b* erhaltenen Mengen Fettsäuren, kann aber auch direkt auf folgende Weise ermittelt werden.

Die nach *b* abgeschiedenen petrolätherunlöslichen Oxysäuren werden mit warmem Alkohol oder Chloroform-Alkohol aus dem Gefäß und Filter herausgelöst, im Scheidetrichter zur Entfernung von Mineralsäure und dgl. mit Wasser gewaschen und nach Verjagen des Lösungsmittels bei 100° getrocknet und gewogen. Unter Umständen führt es bei *b* und *c* leichter zum Ziel, die bereits nach *a* abgeschiedenen Gesamtfettsäuren mit warmem Petroläther aufzunehmen. Die in einem gewogenen Kolben filtrierte petrolätherische Lösung enthält die „petrolätherlöslichen Fettsäuren", die „petrolätherunlöslichen Oxysäuren" werden aus dem Gefäß und Filter wie oben mit Alkohol bzw. Chloroformalkohol herausgelöst und bestimmt.

[1]) Als Oxysäuren gelten in den Einheitsmethoden stets die nach obenstehendem Verfahren abscheidbaren „oxydierten" Säuren von meistens unbekannter Konstitution, während die hydroxylhaltigen Fettsäuren als „Hydroxy-(Fett-)Säuren" oder „Oxyfettsäuren" bezeichnet werden.

[2]) Die Zersetzung kann auch im geblasenen Scheidetrichter vorgenommen werden; bei Anwesenheit schwer zerlegbarer Seife wird die Lösung jedoch im Kolben kurz aufgekocht.

Erhebliche Mengen der nach *b* und *c* abgeschiedenen Oxysäuren sind zur Entfernung etwa eingeschlossener Mengen normaler Fettsäuren nochmals zu verseifen und abzuscheiden; ebenso sind die Oxysäuren aus dem Sauerwasser nach Verseifung des Trockenrückstandes zu isolieren.[1])

Anmerkung: Die Oxyfettsäuren des Rizinusöls können nach diesem Verfahren nicht bestimmt werden; hierzu dient die Ermittlung der Acetylzahl (Hydroxylprozente).

3. Freie Säuren.

Man stellt zunächst ein Lösungsmittel aus Reinbenzol und mindestens 90%igem Alkohol her (2 : 1), dem ein geeigneter Indikator zugesetzt wird (z. B. 1% Phenolphtalein oder Thymolphtalein, 0,75% Alkaliblau 6 B). Nach genügendem Absitzen, falls möglich über Nacht, wird die blanke Lösung filtriert.

1—3 g Fett werden in dem Titrationsgefäß abgewogen; bei säurearmen Stoffen wird entsprechend mehr eingewogen. Nach Zugabe von 40 ccm des Lösungsmittels wird das Fett durch Umschwenken und, falls nötig, durch gelindes Erwärmen gelöst. Unter ständigem Schwenken des Kolbens wird dann nach kurzem Abkühlen möglichst rasch mit alkoholischer n/10-Kalilauge titriert, bis der Farbumschlag eintritt. Bei säurereichen Produkten kann auch mit alkoholischer n/2-Lauge gearbeitet werden.[2])

In einer Blindprobe wird der Alkaliverbrauch des Lösungsmittels in gleicher Menge, wie sie vorher benutzt worden ist, festgestellt. Auf diese Weise wird die stets unsichere Neutralisation des Lösungsmittels vor dem Titrieren vermieden.

Anmerkung: Bei ganz dunklen Oelen, bei denen der Indikatorumschlag schwer zu beobachten ist, werden die freien Säuren mehrmals mit einer bestimmten Menge Alkohol ausgezogen und in dem meist weniger gefärbten alkoholischen Auszug titriert. Zur Blindprobe ist wieder die gleiche Menge Lösungsmittel zu benutzen.

[1]) Die Bestimmungen der Oxy(fett)säuren hat Bedeutung wegen der bei der Destillation zu erwartenden Pechmenge, deren Größe neben der Art der Destillation und der Art der Fettsäure (Höhe des Spaltungsgrades, Gehalt an Unverseifbarem) eben von dem Gehalt an solchen nicht destillierenden Fettsäuren abhängt, ferner wegen des bei der Kernseifenherstellung zu erwartenden Verlustes, der durch die Löslichkeit der Oxysäureseifen in der Unterlauge bedingt ist.

[2]) In der Betriebspraxis verwendet man häufig wässerige statt alkoholische Lauge. Dann muß die Menge des Alkohols, der allein oder zusammen mit Benzol oder Aether verwandt wird, mindestens das Fünffache der gebrauchten Laugenmenge betragen; hierdurch wird die Hydrolyse der beim Titrieren gebildeten Seifenlösung zurückgedrängt.

Berechnung.

Gegeben: e = Einwage;

a = verbrauchte n/10-Lauge (bei den wässrigen oder alkoholischen Extrakten muß der auf die ganze Einwage entfallende Titrationswert eingesetzt werden. — Hauptversuch).

b = verbrauchte n/10-Lauge (beim Blindversuch).

Berechnet: N.Z. oder S.Z. = $\frac{5{,}611 \cdot (a-b)}{e}$

Bei Verwendung von n/2-Lauge ist der Faktor 28,055 (statt 5,611). Auswertung. Zur Umrechnung auf Prozentgehalt an freien Fettsäuren dient die nachstehende Tabelle 14. Soweit nicht direkt auf diese Tabelle Bezug genommen wird, ist außer der Prozentangabe für freie Fettsäuren stets das der Umrechnung zugrunde gelegte mittlere Mol.-Gewicht der Gesamtfettsäuren anzugeben. Falls sogleich, ohne Umweg über die NZ.- oder SZ.-Werte, der Prozentgehalt an freien Fettsäuren berechnet werden soll, braucht jeweils nur der Umrechnungsfaktor f aus der Tabelle 14 in die Gleichung eingesetzt zu werden:

$$\text{\% freie Fettsäuren} = \frac{5{,}611 \cdot f(a-b)}{e}$$ [1]

Tabelle 14.

Umrechnungsfaktoren für freie Fettsäuren.

Art des Fettes	ber. als	Mol. Gew.	1 SZ.-Einheit entspr. % freien Fettsäuren (f)
Kokos-, Tukuman-, Babassu-, Palmkernfett u. dgl.	Laurinsäure	200	0,356
Palmfett	Palmitinsäure	256	0,456
Oelsäurereiche Fette .	Oelsäure	282	0,503
Rizinusöl	Rizinolsäure	298	0,53
Rüböl	Erukasäure	338	0,602

4. Verseifungszahl.

Auf etwa 2 g Einwage, die bei Fetten meistens genügt, werden 25 ccm alkoholische n/2-Kalilauge (Alkohol mindestens 90%) verwendet. Das Gemisch aus Fett, Lösungsmittel (vgl. 3, erster Absatz),

[1]) Erhebliche Säurezahlen der Rohfette mahnen beim Spalten zur Vorsicht; bei etwa 50% Fettgehalt des Rohmaterials ist der Spaltvorgang ein wirtschaftlich passiver Prozeß, da der Glyzerinanfall kaum mehr die Spaltkosten decken wird. Ueber die Azidifikation, die u. U. angewendet wird, vgl. S. 52.

Lauge und Siedesteinchen wird in einem Jenaer Verseifungskolben eine halbe Stunde lang gekocht. Der Kolben ist mit einem Rückfluß- oder Pilzkühler verbunden. Falls ein Wasserbad benutzt wird, muß der Kolben tief genug in das stark kochende Bad tauchen. Bei erfahrungsgemäß schwer verseifbaren Fetten wird zur Sicherheit eine halbe Stunde länger gekocht.

Mit genau denselben Laugen- und Lösungsmittelmengen wird ein Blindversuch angesetzt.

Der Ueberschuß an Alkalihydroxyd wird sofort unter ständigem Umschütteln in der warmen Seifenlösung mit n/2-Salzsäure zurücktitriert.

Berechnung.

Gegeben: e = Einwage;
a = Verbrauch an n/2 HCl in der Blindprobe,
b = „ „ „ „ „ „ Hauptprobe.

Berechnet: $\text{V.Z.} = \frac{28{,}055 \cdot (a - b)}{}$.

5. Jodzahl.

Vorbemerkung. Die beiden hier vereinheitlichten Verfahren (nach Hanus und Kaufmann) liefern praktisch übereinstimmende Werte, so daß sie nach Wahl benutzt werden können. Dennoch ist stets zur Angabe „JZ." die Bezeichnung des Verfahrens zu setzen.

Jodbrom-Methode (nach Hanus).

Die Einwage richtet sich nach der voraussichtlichen Höhe der Jodzahl:

0,2—0,1 g bei JZ. über 120
0,4—0,2 g bei JZ. 60—120
0,4—0,8 g bei JZ. unter 60

Die Einwage e kann auch nach folgender Formel abgeschätzt werden, in der JZ. die erwartete Jodzahl darstellt:

$$e = 25{,}4 : \text{JZ.}$$

Einwage und benutzte Menge Halogenlösung sollen in solchem Verhältnis zueinander stehen, daß die zugesetzte Menge Halogenlösung mindestens das zweieinhalbfache der zur Addition erforderlichen ist. Weicht bei einer Bestimmung der Halogenüberschuß beträchtlich hiervon ab, so ist die Bestimmung auf Grund des ermittelten Näherungswertes zu wiederholen.

Die in 200- bis 300-ccm-Jodzahlkolben mit eingeschliffenem Stopfen eingewogene Substanz wird in etwa 10 ccm Chloroform gelöst, mit 25 ccm Jodmonobromidlösung (10 g käufliches Jodmonobromid in 500 g 96—100%iger Essigsäure) versetzt und im verschlossenen Kolben eine halbe Stunde stehen gelassen. Bei Produkten mit höherer Jodzahl als 120 läßt man eine Stunde einwirken. Ein Blindversuch ist in gleicher Weise anzusetzen.

Nach Zusatz von 15 ccm 10%iger farbloser Jodkaliumlösung und 50 ccm Wasser wird der Halogenüberschuß mit n/10-Thiosulfatlösung zunächst bis zur Gelbfärbung und nach Zusatz von Stärkelösung (bräunlichschwarze bis blaue Färbung) bis zur Farblosigkeit zurücktitriert.

Berechnung.

Gegeben: e = Einwage;
a = verbrauchte n/10-Thiosulfatlösung (für die Blindprobe),
b = verbrauchte n/10-Thiosulfatlösung (für die Hauptprobe).

Berechnet: $J.Z. = \frac{1{,}264 \cdot (a-b)}{e}$

Auswertung: Die Resultate hängen von den Reaktionsbedingungen (Zeit, Temperatur, Belichtung usw.) ab. Falls diese Momente (insbesondere die Einwirkungsdauer) nicht zusammen mit den Jodzahlwerten angegeben werden, erübrigt es sich in ganz besonderem Maße, Jodzahlen mehr als dreiziffrig anzugeben.

Bromometrische Methode (nach Kaufmann).

Es sind folgende Einwagemengen zu wählen:

0,12—0,1 g bei Fetten mit hoher J.Z. (120 und mehr: Leinöl, Trane),
etwa 0,2 g bei Fetten mit mittlerer J.Z. (61—120: Mandel-, Sesam-, Oliven-, Arachisöl),
0,5—0,3 g bei Fetten mit kleiner J.Z. (21—60: Schmalz, Talg, Kakaobutter),
1—0,5 g bei Fetten mit kleinster J.Z. (bis 20: Palmkern, Kokosfett).

Die benötigte Bromlösung wird aus Methanol (technisch, über gebranntem Kalk destilliert, oder reine Markenware) und Natriumbromid, das bei 130° getrocknet wurde, hergestellt. In 100 Teilen Methanol werden etwa 12—15 Teile Natriumbromid gelöst. Zur Bereitung der Bromlösung dekantiert man 1 Liter der Natriumbromidlösung und läßt aus einer kleinen Bürette mit Glasstopfen 5,2 ccm Brom („zur Analyse") zufließen. Geht der Titer der Bromlösung zurück, zum Beispiel bei Verwendung nicht völlig reiner Reagentien, so kann jederzeit wieder Brom hinzugefügt werden.

Die Fette werden in Miniaturbechergläser abgewogen, mit diesen zusammen in Jodzahlkolben gebracht und in 10 ccm Chloroform gelöst. Hierzu läßt man 25 ccm der Bromlösung fließen, wobei ein Teil des Natriumbromids ausfällt, und 30 Minuten, bei Fetten mit hoher Jodzahl zwei Stunden lang stehen, setzt 15 ccm 10%tige Kaliumjodidlösung hinzu und titriert wie oben mit n/10-Thiosulfatlösung zurück.

Ein Blindversuch ist in gleicher Weise anzusetzen.

Soll die Jodzahlbestimmung bei Fetten hoher Jodzahl beschleunigt werden, so werden die Reaktionsgefäße in Wasser von 40—50° gesetzt. Dann kann schon nach 30 Minuten Einwirkung zurücktitriert werden.

Berechnung und Auswertung wie oben.

Bei Abfallfetten, deren Fettsäuren zur Destillation bestimmt sind, muß auf die Jodzahl besonderes Gewicht gelegt werden, denn nicht nur Trane mit hoher Jodzahl eignen sich nicht, sondern auch nicht Leinöl; die Verarbeitung solcher Produkte kann zu überreichlicher Teerbildung oder zur Bildung vôn gummiartigem Blasenrückstand, der nicht mehr ausfließt, führen, und so zu tagelanger Unbrauchbarkeit der Destillationsanlage Veranlassung geben.

Die Untersuchung der mineralischen Hilfsstoffe (Schwefelsäure, Alkalien usw.) findet man in allen größeren Handbüchern und Spezialwerken, so daß hier auf eine Wiedergabe der Methoden verzichtet werden kann.

Nicht eigentlich zur Betriebskontrolle gehörig, aber vielleicht gerade in Fettsäurebetrieben Pflicht des Chemikers ist die Untersuchung der Werkstoffe auf ihre Fettsäurebeständigkeit, besonders der Armaturen auf Zinkgehalt (vgl. S. 46). Die Analysenvorschriften sind in jedem Lehrbuch der analytischen Chemie zu finden.

Während des Betriebes wird die analytische Kontrolle häufig dadurch erschwert sein oder illusorisch gemacht, daß meist in kurzer Zeit über die weitere Leitung eines Vorganges (Destillation) entschieden werden soll, die Analyse also, die immer eine gewisse Zeit benötigt, unbedingt nachhinkt. Oft hilft hier nur die Erfahrung oder gefühlsmäßiges Weiterarbeiten.

Unerläßlich ist dagegen die Kontrolle des Vorwärtsschreitens beim Spaltprozeß, die Bestimmung der Spalthöhe. Ueber diesen Begriff ist viel gestritten worden, und man kann ihn auch, je nach dem beabsichtigten Zweck, verschieden definieren, da z. B. den Seifensieder nur interessiert, welchen Anteil des vorliegenden Spaltungsproduktes er mit Karbonat und welchem er mit kaustischem Alkali zu verseifen hat; den im Spaltungsbetrieb tätigen Chemiker interessiert, ob er noch Glyzerin aus dem Material in rentabler Form herausholen kann und eventuell, ob die Fettsäure bereits zur Destillation geeignet ist oder nicht. Er wird daher den Spaltungsgrad ansehen als die Prozente freier Fettsäure, welche das Spaltungsprodukt effektiv enthält, und ihn bestimmen als den Quotienten aus der hundertfachen Säurezahl durch die Neutralisationszahl der völlig gespaltenen Fettsäure, welch letztere er vor Beginn der Spaltung aus dem vorliegenden Material (für die betreffende Charge) ein für allemal ermittelt.

Ueber die verschiedenen Ausführungsdaten der Spalthöhenbestimmung, sowie anderer Betriebsanalysen sei auf die bekannten und bewährten Bücher über die Fettanalysen, in erster Linie des von Holde (Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl.) und Davidsohn (Untersuchungsmethoden der Oele, Fette und Seifen usw.) hingewiesen. Ein Eingehen auf anderwärts gut und ausführlich behandelte analytische Methoden würde den Umfang des Buches unnötig vergrößern, eine oberflächliche Behandlung wäre unnützer Ballast. Wie schon im Vorwort erwähnt, wurde aus diesem Grunde nur kritiklos ein Teil der Einheitsmethoden angeführt.

H. Handelswert und Handelsgebräuche.[1])

Der Händler unterscheidet zwischen Raffinationsfettsäuren, Spaltungsfettsäuren und Destillatfettsäuren.

Wenn im Handel schlechtweg ohne nähere Angabe von „Fettsäuren" die Rede ist, sind im allgemeinen damit die Raffinationsfettsäuren gemeint.

Das Verhältnis von Fettsäure zu Neutralfett spielt bei diesen Fettsäuren im Handel vielfach keine Rolle und wird auch nicht angegeben, weil die Abnehmer sich im allgemeinen für dieses Verhältnis nicht interessieren. Nur in jenem Falle wird in den Abnehmerkreisen auch hierfür Interesse vorhanden sein, wenn man sich infolge des hohen Neutralfettgehalts noch irgend einen Nutzen durch Glyzeringewinnung verspricht. Ausschlaggebend für die Bewertung der Raffinationsfettsäuren sind hingegen neben dem Ausgangsmaterial der Geruch, die Verseifbarkeit und die Farbe. An letztere stellt der Weiterverarbeitende besonders hohe Anforderungen, weil die Ansprüche des Konsums von Jahr zu Jahr steigen. Die handelsübliche Verseifbarkeit dieser Fettsäuren wird im allgemeinen mit „ca. 97%" oder „97/98%" angegeben; es wird dann verlangt, daß die Verseifbarkeit im ersteren Fall nicht unter 96% beträgt, im zweiten Falle 97% Verseifbarkeit erreicht, 98% nicht überschritten sein muß. Es hat sich im Handel eingebürgert, daß Raffinationsfettsäuren bzw. Fettsäuren überhaupt mit der Bezeichnung „voll verseifbar" gehandelt werden. Das besagt, daß die Verseifbarkeit ca. 97% beträgt, und es ist jedenfalls nicht üblich, wenn dann eine Fettsäure geliefert wird, die zu weniger als 96% verseifbar ist. Es ist ferner vielfach handelsüblich geworden, Fettsäuren auf Basis einer bestimmten Verseifbarkeit zu liefern; der Mindergehalt muß in den Fällen, in denen bei einer Schiedsanalyse diese Verseifbarkeit nicht erreicht wird, pro rata des Verkaufspreises dem Käufer vergütet werden, während ein Mehrgehalt dem Verkäufer nicht vergütet wird. Das Unverseifbare darf aus Wasser und Schmutz oder fettähnlichen unverseifbaren Bestandteilen bestehen.

In Fällen, in denen auf Basis einer bestimmten Verseifbarkeit verkauft wird, wird meist auch die Basis der Mindestverseifbarkeit angegeben, deren Nichteinhalten den Kontrakt storniert.

Der Name „Raffinationsfettsäure" ist ein Sammelbegriff, jedoch keine handelsübliche Bezeichnung. Es wird im Handel stets die Art der Fettsäure angegeben, es sei denn, daß „Mischölfettsäure" gehandelt wurde, eine Bezeichnung, die dem Käufer eine besondere Sorgfalt bei der Untersuchung des Musters auferlegt. Auch bei Mischölfettsäure ist dem Verkäufer nicht völlig freie Hand gegeben. Sie muß mit dem Muster nicht nur hinsichtlich des Aeußeren, sondern auch ihrer Art nach ziemlich gleichwertig sein, was insbesondere an der Jodzahl und der Verseifungszahl — nicht, wie es häufig von

---

[1]) Der Firma Arnold Kuschel, Hamburg, bin ich für Mitteilungen bei Abfassung dieses Abschnittes zu Dank verpfichtet.

Dilettanten aufgefaßt wird, an der Verseifbarkeit — erkannt werden kann. Wenn also beispielsweise das angebotene Muster eine Mischfettsäure von zum größten Teil Erdnußölfettsäure (J.Z. 80) war, wird man nicht eine solche, die größtenteils aus Sojaölfettsäure (J.Z. 120) oder Kokosfettsäure (J.Z. 40) besteht, selbst wenn Farbe und Verseifbarkeit dem Muster entsprächen, liefern dürfen. Durch Einhalten bestimmter Mischungsverhältnisse kann man aber zu Täuschungszwecken die Analyse von Mischfettsäuren weitgehend beeinflussen.

Selbstverständlich wird die Provenienz, ob tierische oder pflanzliche Fettsäure, besonders eine Rolle spielen.

Als Saponifikatfettsäuren werden in erster Linie die hochwertigsten Produkte, das Saponifikatolein, das Saponifikatstearin und die Preßlinge (Weichstearin), aber auch die sogenannten „hochgespaltenen Fettsäuren" bezeichnet.

Wertmesser des Saponifikatoleins sind die Verseifbarkeit, die Spalthöhe, die Farbe und der Geruch, beim Stearin und den Preßlingen überdies noch der Titer. Die Handelsgebräuche unterscheiden sich nicht wesentlich von jenen des Handels mit Raffinationsfettsäuren, jedoch wird logischerweise ein strengerer Maßstab angelegt. Praktische Geruchlosigkeit ist bei diesen Produkten im Handel selbstverständlich. Bei den in der Textilindustrie zu verwendenden Saponifikatoleinen gelten die in der Textilindustrie üblichen Anforderungen.[1])

Die „hochgespaltene Fettsäure" wird nach Spaltungsgrad,[2]) Farbe und Art des ursprünglichen Neutralfettes bewertet.

Unter Destillatfettsäuren versteht man im Handel entweder die bei der Raffination der Speiseöle durch Abdestillieren oder die durch Spaltung und Destillation dunkler Fette gewonnenen Fettsäuren. Ihre Bewertung erfolgt nach Verseifbarkeit, Konsistenz, Farbe, Geruch und Ausgangsmaterial. Im allgemeinen wird von Destillatfettsäuren verlangt, daß sie in bezug auf Helligkeit allen anderen Fettsäuren überlegen sind und in möglichst weißer Qualität geliefert werden. Es hat sich vielfach eingebürgert, daß man im Gegensatz zur technisch-wissenschaftlichen Nomenklatur im Handel Destillatfettsäuren von salbenartig-schmieriger Konsistenz als Hartolein, solche von festerer Konsistenz als Hartfettsäuren bezeichnet, obwohl der wissenschaftliche Ausdruck „Hartfettsäure" lediglich für die aus der Nachraffination der hydrogenierten Fette stammenden Fettsäuren vorbehalten sein sollte.

Zu den Destillatfettsäuren gehören natürlich auch das Destillatolein und das Destillatstearin, die durch Trennung bestimmter Destillatfettsäuren in flüssige und feste Bestandteile erhalten werden.

[1]) Bezüglich solcher Bewertung, insbesondere des Unterschieds zwischen deutschen und ausländischen Oleinen vgl. Stadlinger, Zeitschr. d. Deutschen Oel- und Fettindustrie, 1925, 129 ff.

[2]) Es kann nicht oft genug darauf hingewiesen werden, daß „Spaltungsgrad" ein vager Begriff bleibt, solange keine allgemein gültige Vereinbarung über die Definition und Methodik seiner Bestimmung besteht.

Auch das Destillatolein folgt denselben Bewertungsgrundsätzen wie das Saponifikatolein unter Berücksichtigung des Umstandes, daß es wesentlich höhere Mengen von Unverseifbarem enthalten darf, dafür aber in der Farbe wesentlich heller sein muß. Vom Destillatstearin wird kein so hoher Titer verlangt wie vom Saponifikatstearin.

Die Ansprüche, welche die fettsäurekonsumierenden Industrien stellen, sind sowohl in bezug auf die Begriffe als auch auf die tatsächliche Qualität recht verschieden. Es wird z. B. eine Fettsäure, die die Schmiermittelindustrie mit 88% als hochgespalten bezeichnet, für die Textilindustrie völlig ungeeignet und indiskutabel sein, andererseits wird manche Fettsäure, welche die Schmiermittelindustrie als hell bezeichnet, für die Seifenindustrie wegen ihrer Farbe kaum in Frage kommen.

Aus Tran oder Tranrückständen hergestellte Fettsäuren müssen im Handel als solche gekennzeichnet werden. Andererseits werden tierische Fettsäuren, die keinen Tran enthalten, üblicherweise als „garantiert tranfrei" gehandelt. Als Wertmesser für Tranfettsäuren gilt Farbe, Spalthöhe, Geruch und Verseifbarkeit; auch hier richtet sich übrigens die Bewertung nach der Verwendungsmöglichkeit. Bei Tranfettsäuren genügt jedoch nicht immer diese Sammelbezeichnung, weil meistens die Hersteller der Konsistenzfette die Verarbeitung anderer als der Waltranfettsäuren ablehnen. Diese Bevorzugung der garantiert reinen Waltranfettsäuren seitens der sehr bedeutenden deutschen Schmiermittelindustrie führt gelegentlich zu größerer Warenknappheit, und der Bedarf dürfte bei der ständig fortschreitenden Technik der Trangewinnung und der Veredelungsindustrie schwer zu befriedigen sein. Gelegentlich wird hier aber auch das spekulative Moment oder diktatorische Maßnahmen großer Konzerne, die den Walfang kontrollieren, bestimmend sein.

Als Fastage für Fettsäuren werden im allgemeinen die im Oelhandel auch sonst üblichen Eichenholzbarrels verwendet. Seltener werden für Raffinationsfettsäuren auch eiserne Fässer verschiedener Größe gebraucht, Olein wird heute wohl in der Hauptsache „exklusive Leiheisenfaß" gehandelt.

I. Die Veredelung der Fettsäuren.

1. Bleichung der Fettsäuren.

Wie in der gesamten Fettindustrie, sowohl der Speisefette als auch der technischen Fette, das Bestreben dahin geht, möglichst hellfarbige Produkte zu erzeugen, so ist das mit noch viel weniger Berechtigung leider auch in der Fettsäure-Industrie der Fall, obwohl es sich hier immer nur um technische Produkte handeln kann. Man kann dem Wunsche des Konsumenten in der Speisefettindustrie noch eine vermeintliche Berechtigung nicht aberkennen, was die ge-

wünschte Hellfarbigkeit der Speisefette anlangt, doch gilt dies gewiß nicht für die technischen Fette. Immerhin spielt die Hellfarbigkeit der Nahrungs und Genußmittel wenigstens eine Rolle wegen der Bekömmlichkeit, die durch das Aussehen gehoben wird, und man geht gerade bei Fetten von der Ansicht aus, daß helle Oele und Fette appetitanregend wirken, zumal der Konsument vermeint, eine gewisse Garantie für die Reinheit und Frische des Fettes an seinem Aussehen zu haben; ganz abgesehen davon aber, daß auch das nicht immer stimmen muß, ist auch die Farbe sonst nicht immer maßgebend, weil z. B. Schokolade trotz ihrer dunklen Farbe höchst appetitlich ist; warum* soll dann ein Salatöl möglichst hell sein, zumal wenn es auch mit dunklem Rotweinessig zur Salattunke verwendet wird?

Ganz unberechtigt aber sind die Forderungen der Konsumenten, daß auch die technischen Fettsäuren von heller Farbe sein sollen; es kommen da als Abnehmerkreise vor allem die stearinverarbeitende, die Seifenindustrie und die Hersteller konsistenter Fette für Schmierzwecke in Betracht. Warum eine gelbe oder graustichige Kerze schlechter brennen sollte als eine schneeweiße ist ebenso wenig verständlich, wie die verbreitete Ansicht, daß eine dunkle, aber seifentechnisch hochwertige Seife nicht ebenso waschkräftig, schäumend, sparsam und unschädlich für Gewebe und selbst für die Haut sein kann, wie eine hellfarbige. Auch für das der Textilindustrie dienende Olein, das ja wieder ausgewaschen wird, gilt das gleiche.

Man kann die Sucht nach weißen Kerzen und hellen Hausseifen und das Ablehnen mißfarbiger oder auch nur gelblicher oder graustichiger Produkte noch damit erklären, daß die Verbraucher zum überwiegenden Teile Hausfrauen sind, die vielleicht mit ästhetischem Empfinden ihre Kerzen und Seifen kaufen, denen aber jede technische und wirtschaftliche Einsicht fehlt, und die diesbezüglichen Aufklärungen erfahrungsgemäß unzulänglich sind, so daß sich die Fabrikanten oft gegen ihr besseres Wissen diesen Wünschen anpassen müssen. Für die Nachfrage nach möglichst hellen Konsistenzfetten und deren Rohprodukten, den Fettsäuren, kann es aber auch nicht eine vermeintliche Erklärung geben, wenn man bedenkt, daß die Bedarfskreise für diese Produkte sich aus Technikern und technisch gebildeten Kaufleuten zusammensetzen.

Die Oel- und Fettbleichung erreicht ihren Zweck in den weitaus meisten Fällen durch Veredelung der behandelten Stoffe, aber nicht ohne Zerstörung oder Verlust der Substanz; wesentliche Mengen an Fett werden durch die Behandlung vernichtet oder doch ganz bedeutend minderwertiger gemacht. Das trifft insbesondere für die physikalische (Adsorptions-)Bleichmethode zu, bei der die Farbstoffe gemeinsam mit Oel- und Fetteilen von den Adsorptionsmitteln aufgenommen werden, aus welchen die Oele und Fette — besonders die technischen, bei denen größere Mengen Adsorptionsmittel erforderlich sind — dann nicht vollständig und in

nur viel minderer Qualität, als es das Ausgangsprodukt war, wiedergewonnen werden können; minderwertig hier nicht nur im Sinne eines geringeren Handelswertes, sondern vom wirtschaftlichen Stoffwert aus betrachtet. Nur bei manchen chemischen Bleichmethoden (Wasserstoffperoxyd) — die aber für die Fettsäure-Industrie nicht in allen Fällen in Frage kommen — tritt eine solche Zerstörung nicht ein.

Bedenkt man, daß 95% unserer Fette und Fettrohstoffe aus dem Auslande eingeführt werden müssen, so ergibt sich daraus die wirtschaftliche Bedeutung der Zerstörung und des Verlustes von Fettstoffen durch die Bleichung, auch wenn diese nur etwa 1 bis 2% ausmachen. Außerdem wird durch die Sucht nach hellfarbigen technischen Produkten eine große Menge von Fetten wichtigeren Verwendungszwecken, insbesondere der Nahrungsmittelindustrie, direkt oder indirekt entzogen.

Die Bleichung der Fettsäuren findet gewöhnlich nicht im Fertigprodukt, sondern im Zwischen- oder Ausgangsprodukt, dem Neutralfett, statt. Die Gründe hierfür sind erstens in der Baustoffrage zu suchen, weil, wie öfter erwähnt, die Fettsäuren gegen Behälter, Filterpressen, Filtertücher usw. sehr aggressiv sind, andererseits in der allerdings nicht unbedingt richtigen Ansicht, daß Neutralfette leichter zu bleichen seien als Fettsäuren; besonders soll das für die Adsorptionsbleiche gelten. Die Klärung dieser Frage spielt jedoch in Hinsicht auf die erwähnten Baustoffschwierigkeiten eine nur untergeordnete Rolle.

Für die Bleichung der Neutralfette, deren ausführliche Besprechung hier nicht am Platze ist, kommt die Adsorptionsbleiche und die Bleichung durch chemisch wirkende Stoffe in Betracht; die letztere wird wieder in Oxydations- und Reduktionsbleichung eingeteilt, je nachdem, ob der elementare oder naszierende Sauerstoff in die Farbstoffe — eventuell bis zu deren völliger Zerstörung — eintritt, oder ob der Farbstoff durch Sauerstoffentzug in farblose oder weniger gefärbte Verbindungen übergeführt wird.

Die Bleichung von F e t t s ä u r e n soll nur vorgenommen werden, wenn es unbedingt erforderlich ist und wenn es sich um solche handelt, die aus den bei der alkalischen Raffination von Speiseölen erhaltenen Seifen durch Zersetzung dieser entstanden sind, in selteneren Fällen auch bei solchen, die durch Spaltung gewonnen wurden; in diesen Fällen meist schon während des Spaltprozesses.

Die Fettsäuren aus der chemischen Speiseölraffination sind in ihrer Farbe vom Ausgangsprodukt abhängig und enthalten alle Verunreinigungen, die im Neutralfett enthalten waren, in konzentrierter Form, sind deshalb oft recht mißfarbig, im Gegensatze zu jenen, die durch die in letzter Zeit vielfach eingeführten Destillationsverfahren (vgl. S. 208) erhalten werden, welche auf Kosten der raffinierten Oele reinste Destillatfettsäuren, allerdings mit mehr oder weniger Neutralfett, darstellen.

Eine Vorreinigung der aus der alkalischen Raffination stammenden Fettsäuren findet schon durch die schwefelsauere Zersetzung der Seifen statt: die Reinigung kann dann durch weitere Behandlung mit sechziggrädiger Schwefelsäure in der bei der Vorreinigung von Neutralfetten (s. S. 110) beschriebenen Art durchgeführt werden. Die so vorgereinigte Fettsäure kann in säurefesten Gefäßen mit Bleicherde oder Entfärbungskohle behandelt werden, was aber nur in den seltensten Fällen geschieht; eine Entfärbung mit Kohle allein — Holz-, Tier- oder Knochenkohle, wie sie früher verwendet wurde — kommt heute fast niemals vor. Man verwendet nur sogenannte aktivierte Kohlen, das sind Kohlen, die im Wege einer chemischen und physikalischen Behandlung durch Vergrößerung der „inneren" Oberfläche in ihrer Adsorptionswirkung gesteigert wurden; diese aktivierten Kohlen kommen unter verschiedenen Namen, Norit, Carboraffin usw. in den Handel. Wie zum Entfärben von Fetten wird auch zum Bleichen von Fettsäuren die aktive Kohle nicht allein verwendet, sondern vorzugsweise als Zusatz zu Bleicherden; ob dieser Zusatz zweckentsprechend und wirtschaftlich ist, muß im einzelnen Falle entschieden werden. Der Unterschied gegenüber der Bleichung mit Bleicherde allein besteht im wesentlichen darin, daß der Zusatz von aktiver Kohle gestattet, die Bleicherdemengen herabzusetzen und auch damit den im Bleichmittel zurückgehaltenen Anteil der Fettsäuren verringert.

Die Bleicherden sind Aluminium-Magnesium-Hydrosilikate verschiedenster Zusammensetzung, die verschiedene Prozentsätze von Eisen, Kalzium und Alkali enthalten. Bis vor ungefähr drei Jahrzehnten kam nur amerikanische Roherde, sogenannte Florida- oder Fullererde, zur Anwendung; sie hatte eine verhältnismäßig geringe Bleichkraft und hohes Aufsaugevermögen, war aber als Roherde vergleichsweise recht billig, so daß sich die damals schon nach und nach auftauchenden deutschen aktivierten Bleicherden nur schwer Bahn brechen konnten. Während der Kriegs- und Nachkriegszeit wendete man der Aktivierung der deutschen Erden, die hauptsächlich in Bayern in der Gegend von Moosburg, Landshut und Landau (Isar), außerdem aber auch im Rheinland bei Andernach und in Schlesien (Frauenstadt) vorkommt, größte Aufmerksamkeit zu. Die chemische Zusammensetzung spielt übrigens allein nicht die größte Rolle, sondern es kommt auch auf die Feinheit der Mahlung und eine ganze Reihe von zum Teil noch unbekannten Faktoren an.

Die Bleicherden kommen unter den verschiedensten Namen in den Handel; von bekannten Marken seien die folgenden genannt: „Alsil" (Bergbau-Gesellschaft Ravensberg), „Clarit" (Chemische Werke Heufeld, Oberbayern), „Frankonit" (Pfirschinger Mineralwerke Kitzingen), „Montana" (Gewerkschaft Tannenberg, Leopoldshall i. A.), „Terrana" (Siriuswerke A.-G., Deggendorf), „Tonsil" (Tonwerke Moosburg) u. a. m. Jede der einzelnen Marken hat noch verschiedene Untergruppen, die sich oft im Preis, nicht immer in der Wirkung voneinander unterscheiden; die Spitzenmarken der einzelnen Firmen sind ziemlich ausgeglichen.

Die Bleichwirkung von Erden auf die betreffenden Fettsäuren muß durch Laboratoriumsversuche vorher festgestellt und danach die optimalen Bedingungen in bezug auf Temperatur, Bleicherdemengen, Bleichdauer ermittelt werden, wobei allerdings erfahrungsgemäß berücksichtigt werden muß, daß die Bleichwirkung im Großbetrieb nicht mit der im Laboratorium identisch ist. Der Chemiker ist gewöhnt, die Laboratoriumserfolge günstiger anzusehen als die im Großbetriebe; gerade hier trifft dies aber nicht zu, besonders wegen der Intensität der Rührwirkung, die im kleinen nicht immer so günstig gestaltet werden kann.

Die Bleichung wird derart durchgeführt, daß in einem Bleichkessel, in der Regel einem Spitzbodenkessel, der mit Rührwerk versehen ist und bei der Verarbeitung von Fettsäure mit Blei oder sonst säurefest ausgekleidet sein muß, die Fettsäure auf entsprechende Temperatur, meist zwischen 90 und 110° C gebracht wird. Die Erhitzung erfolgt meist in Doppelmantelgefäßen, billiger, jedoch unpraktischer, in mit Dampfschlangen versehenen Kesseln. In das angewärmte Oel wird während des Ganges des Rührwerks die vorher laboratoriumsmäßig festgestellte Bleicherdemenge zugefügt, und zwar bis zu einer Menge von 10%, worauf etwa 20 bis 30 Minuten gerührt wird; die Rührung muß möglichst intensiv sein und das Rührwerk in erster Linie so konstruiert, daß es einem Zubodensetzen der Bleicherde entgegenwirkt (Näheres über Rührwerke s. S. 44). Nach Eintritt der entsprechenden Aufhellung, die durch Probenahme festzustellen ist, wird — während das Rührwerk in Gang bleibt — durch eine Filterpresse filtriert. Man wird hierzu nicht Eisenfilterpressen verwenden, sondern hölzerne, nur ausnahmsweise solche aus Aluminium oder Bronze, wie sie schon wiederholt, z. B. von der Wegelin & Hübner A.-G. in Halle a. d. S., für Zwecke der Fettsäure-Industrie gebaut worden sind. Als Tücher kommen nur solche aus tierischer Wolle oder Asbest zur Verwendung, weil Baumwolltücher sofort zerstört werden (vgl. S. 19).

Das Filtrat läuft anfangs trüb, und die ersten Anteile werden in den Bleicher zurückgenommen. Die Kuchen sollen nicht stärker als 25 mm gehalten werden; sie werden mit Dampf oder Luft abgedrückt, um die in ihnen enthaltene Fettsäure nach Möglichkeit wiederzugewinnen. Recht gut hat sich hierbei der Filtrier- und Entfettungsapparat der Wegelin & Hübner A.-G. bewährt, eine geschlossene runde Filterpresse mit geschlossenem Ablaufkanal, in welcher die Kuchen mit Benzin oder anderen Lösungsmitteln in der Presse nachgewaschen und so entfettet werden können.

Das Abdampfen des Lösungsmittels aus seinem Gemisch mit Fettsäure bietet wieder die oft erwähnten Schwierigkeiten wegen der Materialfrage für den Apparat. Dieselben Schwierigkeiten bietet auch jede andere Art der Aufarbeitung fettsäurehaltiger Bleicherden. Alle diese Gründe wirken zusammen, um die physikalische Bleichung der Fettsäuren recht unerfreulich zu machen. Man wird sie am besten ganz vermeiden.

Wesentlich einfacher ist die Bleichung der Fettsäuren mit Chemikalien. Die älteste Art dieser Bleiche ist die Chromsäure- und die Permanganatbleiche; wenn mit ersterer gearbeitet wird, ist die Materialfrage bei Fettsäuren nicht schwieriger als bei Neutralfetten, weil die Chromsäure an sich noch größere Schwierigkeiten bietet, als die Fettsäuren, denn Chromsäurebleiche kann auch nicht in verbleiten Gefäßen, sondern nur in ausgesteinter Apparatur vorgenommen werden. Sie wird derart ausgeführt, daß die eben über ihren Schmelzpunkt erhitzten Fettsäuren in einem ausgesteinten oder hölzernen Bottich, der mit einem hölzernen Rührwerk ausgestattet ist, mit konzentrierter Bichromatlösung und dann mit verdünnter Schwefelsäure oder einem vorher bereiteten Gemisch beider intensiv verrührt werden. Man rechnet auf 100 kg Fettsäuren 0,5 bis 3 kg Natriumbichromat, welches nicht nur wegen der Billigkeit, sondern auch der Ausgiebigkeit halber dem Kaliumbichromat vorzuziehen ist, und das in der drei- bis vierfachen Menge Wasser gelöst wurde; es muß ein kleiner Säureüberschuß angewendet werden. Das Rühren ist solange fortzusetzen, bis die Mischung emulsionsartig aussieht, was leichter zustande kommt, wenn man die Bichromatlösung vorher mit der Schwefelsäure gemischt hatte und die Mischung nicht erst in Oel vornimmt. Die durch die Oxydation hervorgerufene Temperaturerhöhung ist gering. Die Mischung wird grün, schließlich dunkelblaugrün. Nach beendeter Bleichung läßt man absetzen, zieht die Chromlauge ab und wäscht erst mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser aus, bis das Wasser nicht mehr sauer reagiert.

Die Bleichung ist bei Verwendung von Salzsäure an Stelle der Schwefelsäure besser, doch verursacht die Salzsäure noch eine Vergrößerung der an sich auch hier schon aus den mehr erwähnten Gründen vorhandenen Apparaturschwierigkeiten.

Das D.R.P. 434 308 von Welter betrifft ein Verfahren zum Bleichen von Fettsäuren mittels Chlor oder unterchloriger Säure oder deren Salzen. Welter erklärt, daß der bekannte störende Chlorgeruch bei Seifen entfernt werden kann und auch bei längerem Lagern nicht wieder zurückkehrt, wenn man die gebleichten Seifen durch Mineralsäuren zersetzt und die Fettsäure in nunmehr gebleichtem Zustande abscheidet. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die erste Forderung des Patentes, wie auch die Patentschrift selbst zugibt, durchaus nichts Neues ist, daß also der eigentliche Schutz die nachfolgende Zersetzung der erhaltenen Seifen durch Mineralsäuren betrifft. Aber auch das ist sachlich nichts Neues, denn es wurde bereits von Chevreul, allerdings nicht nach vorgenommener Chlorbleiche, vorgeschlagen.

Andere auf Oxydation beruhende Bleichungsarten mit Permanganat, Chlor, Ozon oder wie sie sonst für die Fettindustrie empfohlen wurden, kommen für die Fettsäurefabrikation nicht in Betracht; in einzelnen Fällen, in denen die Kosten getragen werden können, wohl aber die Behandlung mit Wasserstoffperoxyd. Dieses bietet den Vorteil einer verhältnismäßig einfachen Apparatur

in Verbindung mit einer rückstandslosen Verarbeitung, die bei richtiger Behandlung ein weiteres Auswaschen entbehrlich macht. Recht günstig und einfach ist z. B., wenn der Preis es verträgt, die Bleichung von nach einem Reaktivverfahren hergestellten Fettsäuren, wobei nach vollendeter Spaltung im Spaltbottich das Wasserstoffperoxyd der von der Spaltung noch warmen Fettsäure zugesetzt und von Hand oder auch durch ein in den Spaltbottich eingebautes Rührwerk, eventuell auch durch Einblasen eines schwachen Luftstroms durch die Dampfzuführungsrohre gerührt wird; schädlich wirken hierbei allerdings die im Spaltbottich liegenden kupfernen Dampfschlangen.

Wasserstoffperoxyd wird bekanntlich heute in jeder Konzentration hergestellt; praktisch kommt das 30%ige für die Bleichung von Fetten und Fettsäuren zur Verwendung. Die Verwendung von höherer Konzentration als 30% ist der Firma E. Merck, Darmstadt, durch das D.R.P. 390 553 geschützt, die Verwendung von stärker als 15%iger der Ant. Jurgens Margarinefabrik in Nijmegen durch das D.R.P. 413 851. Die Verwendung von höherer Konzentration als 15% fällt also unbedingt unter das eine oder andere Patent. Die Lizenz der Firma Merck wird für die von ihr bezogenen Mengen erteilt. Was die patentrechtliche Kontrolle der Anwendung dieser beiden Verfahren anlangt, sei auf S. 87 verwiesen.

Die Arbeitsweise mit Wasserstoffperoxyd gestaltet sich so,[1]) daß man in die geschmolzenen Fettsäuren einen durch Vorversuche ermittelten Prozentsatz (½ bis 3%) von 30%igem Wasserstoffperoxyd bringt und unter langsamem, aber innigem Rühren die Temperatur auf 80 bis 90° steigert. Wenn man das durch die Reduktion des Peroxyds entstandene Wasser austreiben will, was aber bei Fettsäure meist nicht nötig und erwünscht ist, muß man unter weiterem Rühren dann die Temperatur auf über 100° bringen, da gerade die letzten Wasserreste sonst hartnäckig von der Fettsäure zurückgehalten werden. Manchmal empfiehlt es sich, zur Entfernung der letzten Peroxydanteile mit Wasser nachzuwaschen; es hat dies keinen technischen Hintergrund, sondern verfolgt den praktischen Zweck, eine weitere Bleichung im Versandfaß zu verhindern; dies wäre an sich kein Schaden, aber der Fachmann erkennt beim Oeffnen der Fässer sofort an den strohgelb gebleichten Spundlappen, daß die Fettsäuren mit Wasserstoffperoxyd behandelt wurden, was eventuell zu unliebsamen Auseinandersetzungen zwischen Käufer und Verkäufer führen kann. Aehnlich ist es auch mit der Mustersendung peroxydgebleichter Fettsäuren, bei denen auch die Korke die charakteristische Gelbfärbung zeigen.

Statt des Wasserstoffperoxyds können auch andere Peroxyde verwendet werden, von denen aber praktisch nur das nach den D.R.P. 214 937 bzw. 439 059 der Vereinigten Chemischen Werke A.-G., Charlottenburg, hergestellte, von der I. G. Farbenindustrie A.-G. in den Handel gebrachte Lucidol (Benzoylperoxyd) häufiger benutzt

[1]) Vgl. hierzu Zeitschr. d. Deutschen Oel- und Fettind., 1923, Nr. 44.

wird. Die Wahl des einen oder anderen Präparates ist eine Kalkulationsfrage.

Von den reduzierenden Bleichmitteln kommt nur flüssiges oder gasförmiges Schwefeldioxyd in Betracht, und zwar, soweit es überhaupt angewendet wird, sowohl für die Vorbleiche des Neutralöls, als auch für die Bleichung von mit Reaktiv abgespaltener Fettsäure. Von Sulfiten können zur Bleichung direkt im Druckgefäß bei der Autoklavenspaltung das Blankit (Natriumhyposulfit) der Badischen Anilin- und Sodafabrik oder das Decrolin (Zinkhyposulfit-Formaldehyd) derselben Firma verwendet werden. Eine dem Zinkstaub bei der Druckspaltung oft zugeschriebene Bleichwirkung findet nicht statt.

Vorgeschlagen wurde auch die Bleichung durch Bisulfite in Gegenwart von Mineralsäuren und Zinkstaub, die besondere Vorteile wegen der Billigkeit der Reagenzien bieten sollte, indes ist von einer praktischen Einführung dieses Verfahrens in der Fettsäure-Industrie nichts bekannt geworden.

Eine Bleichung der Fettsäuren durch Licht, die in ihrem Wesen und ihrer Wirkung noch vollständig ungeklärt ist, kommt für unsere Gegenden nicht in Frage. In südlichen Ländern mit reicher Sonnenstrahlung ist es allerdings gar nicht selten, daß Abfallfette in flachen Kästen einige Wochen dem Sonnenlichte ausgesetzt werden, um dann in der Farbe so hell zu werden, wie bei uns die besten durch künstliche Mittel gebleichten. Derartige kleinere Betriebe — für Großbetriebe eignet das Verfahren sich selbstverständlich nicht — sind dem Verfasser aus persönlicher Erfahrung bekannt.

Wenn behauptet wird, daß die Wirkung der Sonnenstrahlung zum großen Teil darauf zurückzuführen sei, daß in Gegenwart von Wasserdampf und Luft eine Zersetzung des Wassers unter Ozonbildung oder überhaupt eine Ozonisierung des Luftsauerstoffs eintrete, welche dann sekundär bleichend wirkt, so widerspricht dem die allgemein bekannte Tatsache, daß in vollgefüllten Mustergläsern Fette und Fettsäuren schon im zerstreuten Tageslicht merklich nachbleichen, obwohl hierbei von einer Ozonisierungswirkung natürlich nicht gesprochen werden kann; es tragen ja auch bekanntlich die Musterflaschen aller Fetthändler den Vorsichtsvermerk: „Muster bleichen nach!"

Es wäre vielleicht naheliegender, anzunehmen, daß hauptsächlich die ultravioletten Strahlen der Sonne die ausbleichende Wirkung ausüben; allerdings ist deren durch die Fensterscheiben in ein Zimmer dringende Menge recht gering; so beträgt der Anteil der stark wirksamen Strahlung von 313 $m\mu$ bei einer Dicke der Fensterscheibe von 2 mm nur noch etwa 1% der im Sonnenspektrum an dieser Stelle vorhandenen Energie, der sich aber außerordentlich steigert, wenn die Dicke verringert wird. So würde z. B. bei der gleichen Wellenlänge und einer Dicke von 0,5 mm Flaschen(Fenster-)glas die Durchlässigkeit auf rund 30% hinaufgesetzt. Will man also künstlich die Muster nachbleichen, so würde sich die Verwendung

möglichst dünner Musterflaschen, eventuell solcher aus ultraviolettdurchlässigem Glase, empfehlen.[1]) Da aber selbst unter den geschilderten Umständen bereits eine tatsächliche Bleichung eintritt, muß wohl angenommen werden, daß schon der sichtbare Teil des Spektrums bleichende Wirkung besitzt, die vielleicht an sich sehr schwach, aber durch die Summierung der Dauerwirkung merklich sein wird. Die mit viel Hoffnung begrüßte Oelbleichung durch ultraviolette Strahlen nach dem Gentheschen Patent hat die in sie gesetzten Erwartungen nicht erfüllt, es trat vielmehr nur eine Voltolisierung der Oele ein.

2. Die Fettsäuredestillation.

a) Apparatur.

Ueberall in der Chemie, wo es sich um völlige Reindarstellung von Stoffen handelt — Abscheidung von fremden Beimengungen, Farbstoffen, Zersetzungsprodukten, Fraktionieren verwandter und nur durch den Siedepunkt unterschiedener Stoffe und dgl. — wird die Destillation angewendet, vorausgesetzt, daß das betreffende Produkt „unzersetzt destilliert".

Unter Destillation sollte man streng genommen nur verstehen die beiden unmittelbar aufeinanderfolgenden Vorgänge: Verdampfung einer Flüssigkeit und Kondensation des Dampfes in zwei miteinander verbundenen Räumen, derart, daß das Kondensat von dem Dampf und auch von der verdampfenden Substanz räumlich getrennt wird. Aus dieser Definition ergibt sich, daß der Vorgang rein physikalischer Art ist und daher eine chemische Aenderung während des eigentlichen Destillationsvorganges ausgeschlossen ist. Zersetzungen können nur in der erhitzten flüssigen Phase vor dem Verdampfen eintreten, wenn nicht im Dampf- oder Kondensationsraum durch neuerliche Zufuhr von Energie, z. B. Wärme, Zersetzungen hervorgerufen werden. Nicht ganz korrekt spricht man trotzdem von „unzersetzt destillierbaren" Stoffen oder von „Zersetzungen bei der Destillation", wobei aber immer die erwähnten Zersetzungen beim Erhitzen bis zum Verdampfungspunkt gemeint sind. Immerhin können bei der Fettsäuredestillation unerwünschterweise lokale Ueberhitzungen im Dampfraum infolge Berührung der Dämpfe mit den beheizten Gefäßwandungen zu Zersetzungen führen.

Eine so einfache Sache aber, wie beispielsweise die Darstellung chemisch reinen Wassers aus verunreinigtem — um das grund-

[1]) Vgl. hierzu die neueren Untersuchungen von Lederer und Dannmeyer, zitiert in: Grundlegende Untersuchungen an Glühlampen usw. von Dannmeyer, und Rüttenauer, Mitteilungen aus dem Lichtforschungsinstitut Hamburg-Eppendorf, S. 15 ff., 1929.

legendste Beispiel zu nehmen — oder manche andere Destillationsvorgänge in der chemischen Industrie, ist die Fettsäuredestillation nicht, weil Fettsäuredämpfe nicht zu weit von ihrem Siedepunkt sich zersetzen; insbesondere trifft dies für die ungesättigten, aber auch für die höhermolekularen gesättigten Fettsäuren zu. Ueberdies enthalten Rohfettsäuren häufig Stoffe, die sich bereits beim Erhitzen zersetzen und die destillierenden Fettsäuredämpfe und die kondensierte Fettsäure neuerlich verunreinigen, weil die Zersetzungsprodukte teilweise gemeinsam mit der Fettsäure kondensiert werden. Es ist deshalb praktisch ausgeschlossen, im Großbetriebe chemisch reine, völlig ungefärbte Fettsäuren, noch weniger durch fraktionierte Destillation einheitliche Fettsäuren zu erhalten.

Die für die Stearinindustrie früher als zweckmäßig erkannte Darstellung der Fettsäuren durch Zerlegung der Neutralfette nach dem S. 52 beschriebenen Säureverfahren hat die Destillation der so erhaltenen Fettsäuren für die Zwecke der Kerzenindustrie unbedingt erfordert. Zum erstenmal wird in dem von Gay-Lussac auf den Namen des Engländers Moses Pool genommene englische Patent 5183/1825 von Destillation der Fettsäuren gesprochen. Das Patent ging von der trockenen Destillation aus und bezeichnete nur die Anwesenheit von Feuchtigkeit als günstig; die Notwendigkeit der Dampfanwesenheit war aber von Gay-Lussac noch nicht erkannt worden. Daher konnte das Verfahren einen Erfolg nicht haben; erst die englische Patentschrift Nr. 9542 von 1842 von Jones und Wilson beschrieb die Fettsäuredestillation mit Dampf und ermöglichte damit die praktische Durchführung. Bald erkannten dann auch Masse und Triboullet und auch de Milly, daß die Destillation der Fettsäuren im Vakuum Vorteile bot; doch erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts ging man in größerem Maße zur Vakuumdestillation über. Mit den erwähnten Verfahren war das Wesentliche der Fettsäuredestillation erschöpft und hat sich bis vor kurzem praktisch ziemlich unverändert erhalten. Neuerungen, oft bloß ephemeren Charakters, sind nur hinsichtlich apparativer Einzelheiten geschaffen worden. Aber auch in apparativer Hinsicht war man, besonders in manchen in- und ausländischen Stearinfabriken, so konsequent, daß bis jetzt noch Destillationsanlagen nahezu unverändert aus der ersten Zeit des technischen Destillationsverfahrens sich erhalten haben. Die erst in den letzten Jahren aufgekommene und aus der Theorie in die Praxis übertragene Erkenntnis der Vorteile der Hochvakuumdestillation wird jedoch voraussichtlich eine durchgreifende Aenderung in den Destillationsbetrieben bedingen.

Die Apparatur zur Destillation der Fettsäure kann in zwei Gruppen geschieden werden, und zwar in Anlagen, die mit der Außenluft in direkter Verbindung stehen, und in Vakuumdestillationsanlagen. Die eigentliche Apparatur besteht 1. aus dem Destillationskessel, gewöhnlich Destillierblase genannt, in welchem die Fettsäure in Dampfform verwandelt wird, 2. aus der Verbindungsleitung, durch welche die Fettsäure in das Kon-

densationssystem, den Kühler, geführt wird, 3. dem Kühlsystem, in welchem die Fettsäuredämpfe gemeinsam mit den Wasserdämpfen kondensiert werden, 4. dem Dampfüberhitzer, in welchem der Kesselsattdampf oder der bereits in dem evtl. am Kessel vorhandenen Ueberhitzer vorerhitzte Dampf auf die für die Destillation geeignete Temperatur gebracht wird.

Bei den Vakuumdestillationsanlagen kommen dazu noch 5. die Evakuierungsanlage und 6. die zur Destillationsanlage gehörigen, in diesem Falle geschlossenen Vorlagen, sowie das eben-

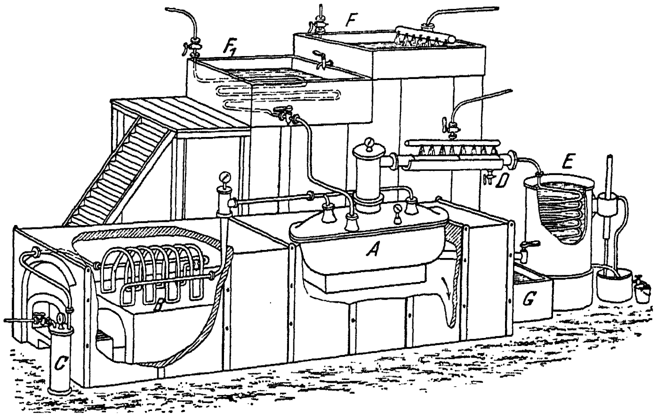


Fig. 65. Fettsäuredestillationsanlage nach alter holländischer Bauart. Aus Hefter, Technologie der Fette u. Oele, Berlin 1908.

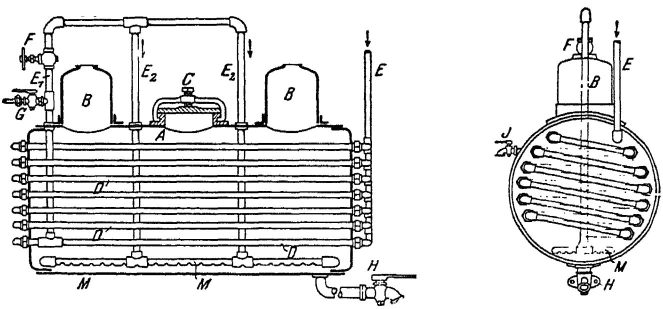


Fig. 66. Fettsäuredestillierblase nach D.R.P. 35 619.

falls mit der Anlage zu einem gemeinsamen System verbundene Pechsammelgefäß; bei dem Arbeiten ohne Vakuum werden noch Separatoren zur Trennung von Fettsäuren und Kondenswasser gebraucht. Pechsammelgefäße und Fettsäureempfangsbehälter sind nur bei der Vakuumdestillation integrierende Bestandteile der Apparatur und wegen der Eignung für Vakuumbetrieb an bestimmte Formen und Dimensionen gebunden, während sie bei der Destillation

unter atmosphärischem Druck irgend welche beliebige Behälter sein können, die in keiner Verbindung mit der Destillationsanlage stehen und denen die Produkte frei zulaufen.

Die einfachste Form der Destillationsblase ist die Großraum-Destillierblase ohne komplizierte innere Einrichtung. Sie hat meist stehende, zylindrische Form mit gewölbtem Deckel und Boden und wurde von einzelnen Konstrukteuren, z. B. Béla Lach, als linsenförmiges Ellipsoid vorgeschlagen. Besonders in der Stearinindustrie findet sie auch als der Eiform nahekommendes Ellipsoid (Badewannenform, vgl. Abb.) Verwendung. Auch liegende dampfkesselförmige Destillationsblasen sind gelegentlich empfohlen worden, z. B. von Julien und Blumsky, D.R.P. 35 619.

Wie auch in anderen Fällen, ließ die Einfachheit der erforderlichen Apparatur manchen Konstrukteur nicht ruhen, und man bemühte sich, möglichst komplizierte Destillationseinrichtungen zu schaffen, die teilweise nur auf dem Papier entstanden sind, teilweise nur einmal gebaut wurden. Derartige Konstruktionen gehen oft von dem völlig richtigen Gedanken aus, die Fettsäuren möglichst kurze Zeit der hohen Temperatur auszusetzen und dadurch Zersetzungen zu vermeiden oder aber auch ein kontinuierliches Arbeiten zu ermöglichen. Nur um einen Ueberblick über das auf diesem Gebiete Geleistete zu geben, seien einige der erwähnten komplizierten Fettsäuredestillationsapparate aus älterer Zeit angeführt.

Die Destillationsblase nach dem D.R.P. 31 674 Scharzas (Fig. 67) ist durch eine Scheidewand im oberen Drittel in zwei Teile geteilt, die durch Rohre verbunden sind; diese Einrichtung soll dazu dienen, die im oberen Teil der Blase kondensierte Fettsäure wieder in den unteren Teil zurückfließen zu lassen. Der Zweck, den der Konstrukteur damit verfolgen wollte, ist nicht recht ersichtlich, auch nicht, wenn — wie in der Patentschrift angegeben ist — der Apparat insbesondere für die Aufarbeitung des Destillationsteers empfohlen wird.

Eine besondere Kategorie der Fettsäuredestillationsblasen sind die kolonnenartigen, die den Rektifizierapparaten der Spiritusindustrie nachgebildet waren. Von den Konstrukteuren war nur übersehen worden, daß der Zweck der Rektifikationsapparate der Spiritusfabriken ein ganz anderer ist, da dort homogene Flüssigkeitsgemische getrennt werden sollen, hier aber bloß Destillation vorgenommen wird, da ja der destillierende Wasserdampf auch als Kondensat mit der Fettsäure nicht mischbar ist. Eine Trennung verschieden flüchtiger Stoffe verschiedenen Siedepunktes — etwa höherer und niedriger Fettsäuren — kann praktisch nicht in Frage kommen.

Fig. 68 zeigt den historisch interessanten Kolonnendestillierapparat von Urbach und Slama nach dem D.R.P. 78 678; er besteht aus dem unteren, zylindrischen Teil der Blase E, die den kegelförmigen Aufsatz F trägt; in diesem befinden sich die übereinander angeordneten Teller i, die entsprechend der Kegelform des Aufsatzes in der Größe abnehmen. In den Boden des obersten Tellers mündet das Rohr j. Die vorher erhitzte Fettsäure wird durch dieses Rohr j auf den obersten Teller gebracht; in jedem

der Teller befindet sich eine mit Oeffnungen versehene Dampfschlange k, deren jede mit dem Dampfzuleitungsrohr l in Verbindung steht. Außerdem ist in jedem Teller ein Uebersteigknie m eingehängt, durch das die Fettsäure wird durch dieses Rohr j auf den obersten Teller gebracht; in jedem kann. An der Wandung des Aufsatzes F sind die Streifbleche n angebracht, welche die im Aufsatz kondensierte Fettsäure wieder in die Teller zurückführen. Die Füllung des unteren Teils des Destillierapparates wird durch den Schwimmer S kontrolliert. In dem Dampfzuleitungsrohr l ist ein Thermometer vorgesehen, um die Dampftemperatur zu messen. Das in den obersten Teller durch das Rohr l einfließende heiße Destillationsgut läuft in den tiefer stehenden Teller über, sowie der oberste gefüllt ist u. s. f. und gelangt schließlich in den unteren zylindrischen Teil der Destillationsblase E. Durch die bereits erwähnten Dampfeinblaserohre k wird dauernd überhitzter Dampf in den Apparat eingeführt, der die Fettsäuredämpfe durch das Abzugsrohr G wegführt, während die schwerer flüchtigen Fett-

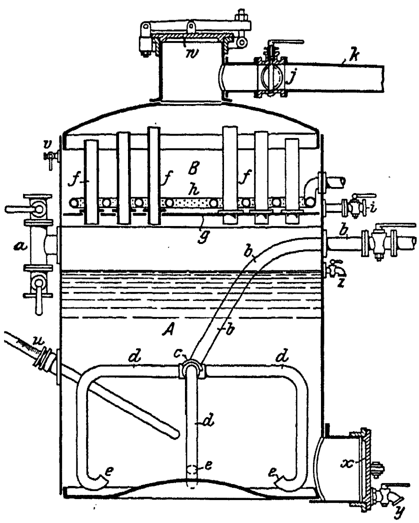


Fig. 67. Fettsäuredestillierblase nach D.R.P. 31 674.

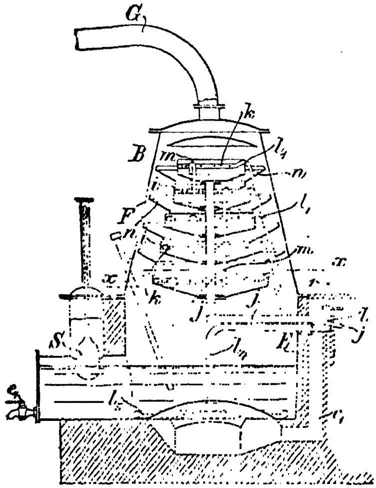


Fig. 68. Fettsäuredestillierapparat nach D.R.P. 78 678.

säuren in den zylindrischen Teil von E kommen, von hier zuerst wieder auf den obersten Teller gebracht werden und schließlich als Destillationsteer durch den Hahn el abgelassen werden.

Auch die Firma Friedrich Heckmann in Berlin hat einmal eine auf dem gleichen Prinzip beruhende Fettsäuredestillationsanlage in Vorschlag gebracht, deren Wirkungsweise nach Hefter die folgende ist (Fig. 69):

Die Destillationsanlage besteht aus einer von Heizröhren durchzogenen direkt befeuerten Blase; die Heizgase erwärmen zuerst diese Blase A und dann die in der gleichen Einmauerung befindlichen Kolonnen B. Unter der Blase befinden sich in derselben Feuerung die Ueberhitzerrohre a. Die aus der Blase abziehenden Fettsäuredämpfe gelangen durch den Rüssel f in die Vorlagen B, die mit roher Fettsäure gefüllt sind; dadurch wird diese erwärmt und in den jeweils vorgelegten Behälter überdestilliert. Im Gegenstrom zur Destillationsrichtung fließt vorgewärmte rohe Fettsäure durch das Rohr i

in die Behälter B und gelangt durch die Uebersteigrohre nach und nach aus den vorderen in die der Blase näherliegenden Behälter B. Die Fettsäuredämpfe sollen auf diese Weise allmählich mit höher siedenden Fettsäuren angereichert werden, während die leichter siedenden Fettsäuren in den Behältern B zurückbleiben sollen; der Kessel A soll dann allmählich nur reine

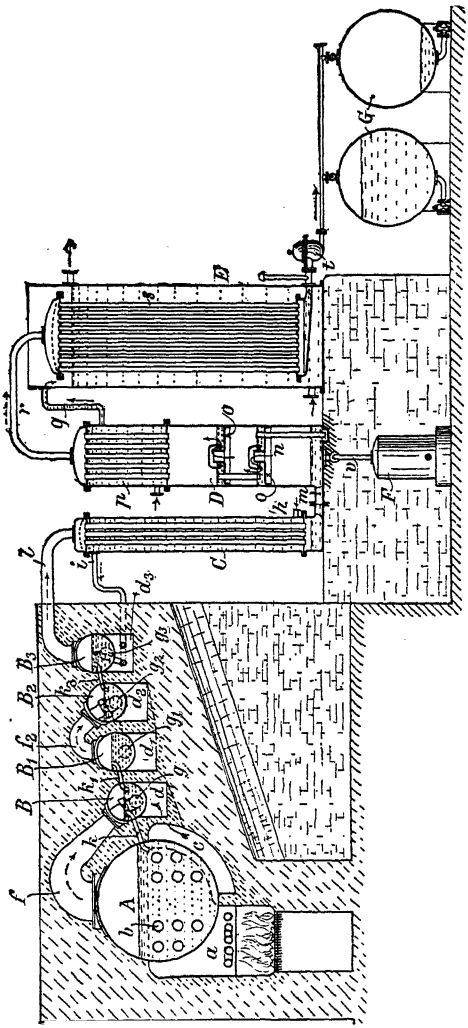


Fig. 69. Alte Bauart einer Fettsäuredestillationsanlage nach Heckmann.

Oelsäure enthalten, während die Stearinsäure mit dem Wasserdampf gemischt durch das Rohr l in das Kondensatorensystem C D E gelangt.

Die Einrichtung dieser Destillationsanlage war äußerst sinnreich und die Konstruktion vom theoretisch-wärmetechnischen Standpunkt aus begründet; daß auf diese Weise aber praktisch eine Trennung von Oelsäure

und Stearinsäure erreicht werden konnte, dürfte schon wegen des geringen Unterschieds in der Flüchtigkeit und den Siedepunkten der beiden Säuren ausgeschlossen sein.

Charakteristisch ist bei dieser Anlage die Rektifikationskolonne, die die Firma Heckmann auch für andere Zwecke, z. B. die Glyzerindestillation, in ganz ähnlicher Ausführung jetzt noch verwendet; die Firma scheint übrigens für die Fettsäuredestillation schon längst von dieser Konstruktion abgekommen zu sein, die in den letzten Jahren, soweit bekannt, von ihr nicht mehr vorgeschlagen worden ist.

Auch das D.R.P. 377 219 von Lamberts, Fricke und Borrmann will die angeblichen Uebelstände des gebräuchlichen Verfahrens vermeiden und eine fraktionierte Kondensation von Gemischen der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure, wie sie in der Stearinfabrikation üblicherweise vorkommen, so durchführen, daß die Dampfgemische der genannten Fettsäuren mit Oelsäure gewaschen werden. Der Waschvorgang soll in einer Gegenstromkolonne stattfinden, die zwischen dem Destillierapparat und der Kondensationseinrichtung eingeschaltet wird. Dabei soll die leichter kondensierende Oelsäure aus dem Dampfgemisch herausgewaschen und mit der als Waschflüssigkeit benützten Oelsäure am Fuß der Kolonne besonders aufgefangen werden. Das kondensierte Destillat soll noch einer Warmpressung unterworfen werden. Nach Ansicht der Erfinder liegt der große wirtschaftliche Vorteil des Verfahrens darin, daß lästige und teure Preßarbeit ganz oder teilweise erspart wird. Das Verfahren besitzt aber den Kardinalfehler, daß es in den Produktionsvorgang, anstatt ihn auf möglichst kleine Mengen zu beschränken, große Mengen eines Teils der Endprodukte wieder zurückführt, ohne daß ein entsprechender, erheblicher Vorteil geboten würde, denn die Preßarbeit wird sich höchstens zu einem Teil umgehen lassen.

In den bisher erwähnten Destillierblasen, sowohl den einfachen Großraumblasen als auch den verschiedenen komplizierterer Konstruktion, kann die Fettsäuredestillation von zwei Gesichtspunkten aus durchgeführt werden; erstens durch einmaliges Füllen und Abdestillieren jeder Charge bis zur gewünschten Konsistenz des Rückstandes — Teer oder Pech — und zweitens durch Nachziehen von Rohfettsäure in dem Maße der abdestillierenden, entweder kontinuierlich oder in Intervallen. Die zweite, häufig fälschlich auch kontinuierlich genannte Arbeitsweise, hat den Vorteil einer großen Wärmeökonomie und den der günstigsten Ausnutzung der Apparatur, da wiederholtes Füllen und Entleeren innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeiträume vermieden wird; sie hat den Nachteil, daß der Blaseninhalt dauernd mit für die Destillation nicht verwertbaren Stoffen angereichert wird, und daß durch das lange Erhitzen von Rohfettsäure Gelegenheit zur Bildung von Polymerisationsprodukten, Laktonen u. ä. gegeben ist, die die Ausbeute an Destillat verringern und die Pech- oder Teermenge vergrößern. Außerdem wird dabei durch Zersetzungen und Erhöhung des unverseifbaren Anteils das Destillat verschlechtert; die Unmöglichkeit der scharfen Abtrennung des Vorlaufes bei dieser Arbeitsweise spielt allerdings in der Regel eine nur geringe Rolle.

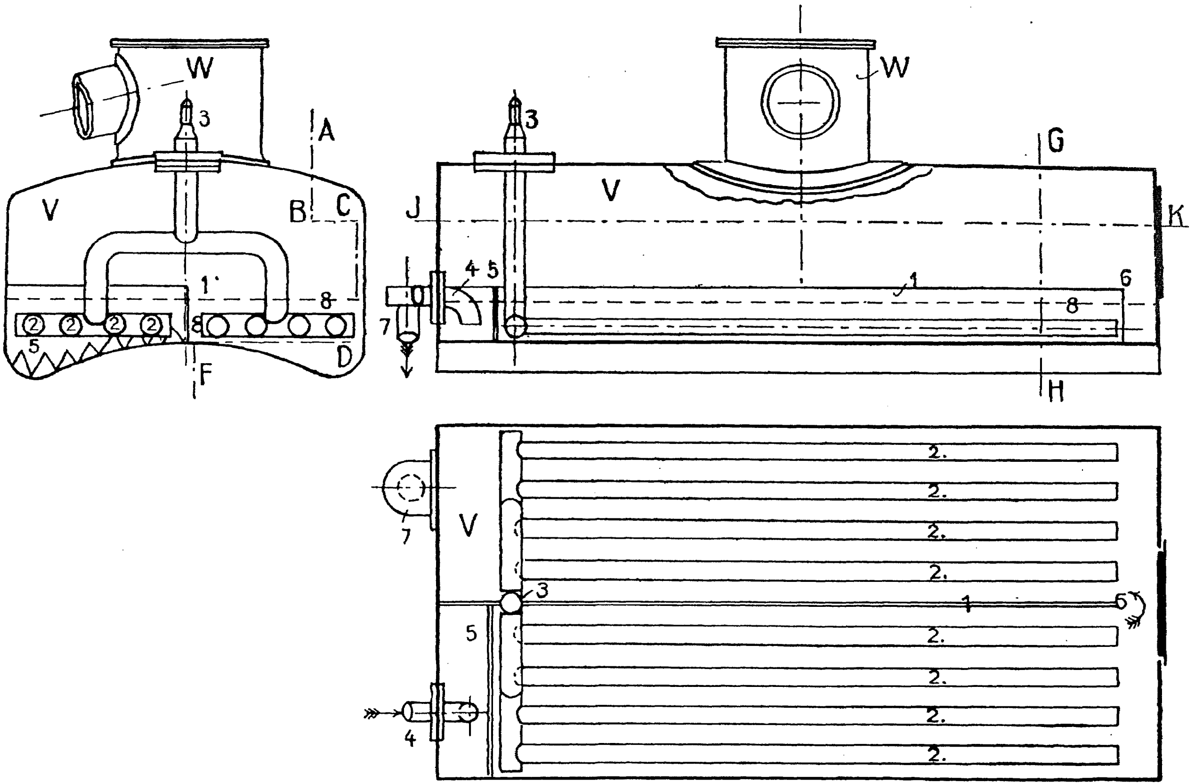
Man war daher bestrebt, wirklich kontinuierlich arbeitende Destillationsanlagen zu schaffen, die es ermöglichten, auch den Destillationsrückstand dauernd aus der Blase zu entfernen in dem Maße, als er sich durch das Abdestillieren bildet, während die Rohfettsäure im gleichen Maße zufließt, so daß der geringe Inhalt des Destillationsgefäßes ständig der Menge nach derselbe ist.

Die erste nach diesem Prinzip gebaute Apparatur war die von Hirzel, die in ihrer Einfachheit die nächstliegende Lösung des Problems zu sein scheint. Die Apparatur hat vermutlich damals in der technischen Ausführung von Einzelheiten Schwierigkeiten bereitet; es ist eigentlich nicht verständlich, warum nicht auf diesem richtigen Gedanken bauend, allerdings mit viel kleineren Einheiten, die evtl. stufenförmig hintereinander geschaltet sein konnten, weiter gearbeitet worden ist. Bei der von Hirzel vorgesehenen anscheinend großen Apparatur dürfte die zu destillierende Fettsäure immerhin längere Zeit als dem Ideal entsprechend in der Apparatur verblieben sein. Fig. 70 veranschaulicht den Apparat in drei Schnitten: die Wirkungsweise ist aus der Zeichnung und der Legende ohne weiteres ersichtlich.

Von einem wesentlich anderen Grundsatz, dem der Kolonnendestillation, gingen Kubierschky (D.R.P. 347 828) (Fig. 175), die Firma Borrmann & Co. (D.R.P. 439 204), Hermann Bollmann (D.R.P. 429 446) u. a. m. mit ihren Fettsäuredestillationsapparaten aus, deren Wesen hauptsächlich darin besteht, daß während des Herabrieselns der Fettsäure in einer evtl. mit Verzögerungsfüllung oder irgend einer inneren Einrichtung versehenen Kolonne durch den im Gegenstrom geführten überhitzten Dampf die Destillation erfolgt, während der Rückstand im unteren Teil der Kolonne dauernd abgelassen wird. Fig. 71 stellt das Schema der Anlage nach dem D.R.P. 347 828 dar.

Die Kolonnendestillation der Fettsäure hat sich nicht bewährt, was dem Verfasser von einzelnen Anlagen persönlich bekannt ist; die Firma C. H. Borrmann & Co. in Essen z. B., die anfänglich derartige Anlagen stark propagierte, hat deshalb auch nach eigener Mitteilung den Bau von Fettsäuredestillationen nach diesem System eingestellt.

Die neuesten Erfolge auf dem Gebiete der kontinuierlichen Destillation scheint nach Ueberwindung anfänglicher großer Schwierigkeiten die Veredelungsgesellschaft für Fette und Oele m. b. H. (Frankfurt a. M.) mit dem „Weckerverfahren", auf das in anderem Zusammenhange noch ausführlicher zurückgekommen wird, erzielt zu haben, womit aber noch nicht gesagt sein soll, daß nicht auch auf andere oder grundsätzlich ähnliche Weise gleiche Erfolge erreicht werden können. Anfangs kamen bei dem Verfahren flache Pfannen zur Anwendung, doch bot deren Beheizung lange Zeit nicht geringe apparative Schwierigkeiten, nicht minder die Baustoffrage. Die Beheizung einer Anlage mit heißem Oel hat bekanntlich in einer Magdeburger Fabrik zu einem großen Brandunglück Veranlassung gegeben.



1 Längsscheideplatte, 2 Dampfeinblasrohre, 3 Dampfzuleitung, 4 Fettsäurezufluß, 6 Durchtrittsöffnung, 7 Teerabfluß, V Blasenkörper, W Dom

Fig. 70. Fettsäuredestillierblase nach Hirzel.

Was die älteste und allgemeinste Art der Fettsäuredestillierblasen, der Großraumdestillierblase, betrifft, so kann man hier in erster Linie die direkt befeuerten und die indirekt beheizten unterscheiden. Die direkt befeuerten Destillierblasen werden jetzt nur aus Gußeisen hergestellt und liegen in einem gemauerten Ofen derart, daß die Heizgase durch entsprechend angeordnete Züge um den unteren Teil der Blase geführt werden; eine Berührung des Blasenbodens mit der Flamme muß unbedingt vermieden werden, da sonst lokale Ueberhitzungen und Verbrennungen der Fettsäure die unausbleibliche Folge sind. Zu diesem Zwecke wird die Flamme durch entsprechende Gittergewölbe und durch Anordnung von gemauerten Zungen gebrochen und von dem Blasenboden ferngehalten.

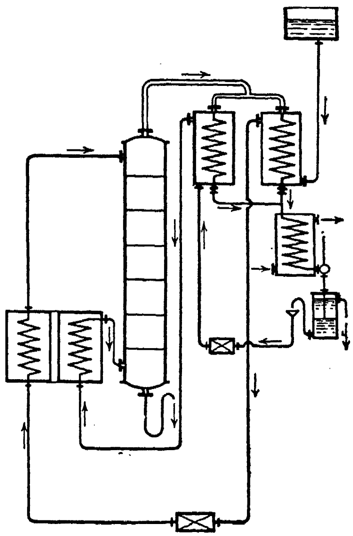


Fig. 71. Kolonnenapparat zur Fettsäuredestillation.
Schema der D.R.P.Schrift 347 828.

Der Einmauerung der Destillierblase ist größte Wichtigkeit beizumessen, da hiervon nicht nur die Qualität der destillierten Fettsäuren und die Menge des Destillationspechs abhängig ist, sondern auch die Lebensdauer der Blase selbst, ferner aber auch die Menge an benötigtem Feuerungsmaterial.

Zur Regulierung der Feuerung sind in die Züge Rauchschieber eingesetzt, und zwecks sofortiger Ableitung der Heizgase von der Blase führt vorteilhaft eine direkte Verbindung von der Feuerbrücke nach dem Fuchs, die während der Destillation durch einen Schieber verschlossen ist; soll die Beheizung der Blase plötzlich unterbrochen werden, so werden die nach der Blase führenden Züge durch einen Schieber geschlossen, der direkt zum Fuchs führende Schieber geöffnet und jede weitere Beheizung der Blase dadurch hintangehalten.

Zur Befeuerung der Blase eignet sich von den festen Brennmaterialien am besten eine langflammige Kohle; sehr gute Erfolge sind, insbesondere in Rußland, mit Rohölfeuerung erzielt worden, und Gasfeuerung hat sich auch in Deutschland in manchen Fabriken recht gut bewährt, insbesondere wegen der sauberen und bequemen Bedienung und der genauen Regulierbarkeit der Wärmezufuhr, die so geregelt werden kann, daß die die Blase umspülenden Heizgase nicht eine bestimmte Temperatur überschreiten, wodurch nach Ansicht mancher Konstrukteure derselbe Zweck erreicht wird, wie durch die später zu beschreibende Beheizung mit überhitztem Druckwasser. Allerdings sind Wärmekapazität und Wärmetransmissionsvermögen von Heizgasen unverhältnismäßig geringer als die des Wassers, was besonders ins Gewicht fällt, weil man bei Destillierblasen die von den Heizgasen berührte direkte Heizfläche nicht beliebig vergrößern kann, wie z. B. bei Heizanlagen mit überhitztem Wasser oder mit erhitztem Oel (Merillsystem), bei denen möglichst viele Rohrschlangen in den Heizraum gelegt werden können (s. auch S. 178). Auch sind die Heizungskosten, auf gelieferte Kalorien berechnet, bei Verwendung von festem Brennmaterial viel niedriger.

Bei Feuerungsanlagen für feste Brennmaterialien empfiehlt es sich, eine Dampfleitung unter den Rost vorzusehen, damit durch Einleiten von Dampf in die Feuerung das Feuer gegebenenfalls sofort gelöscht werden kann. Es kann das bei Anlagen, die nicht unter Vakuum stehen, in Frage kommen, wenn die gußeiserne Blase leck wird, was man daran merkt, daß an einzelnen Stellen des Blasenbodens kleinere Flammen, von brennender Fettsäure herrührend, sichtbar werden. Im allgemeinen sind derartige Erscheinungen nicht so gefährlich, wie sie in manchen Büchern hingestellt werden, denn es handelt sich fast niemals um ein Herausspringen größerer Stücke aus der Blase, sondern um ein Auftreten feiner Sprünge, an welchen die austretende Fettsäure ruhig abbrennt. Sollten wirklich bedeutende Fettsäuremengen durch einen größeren Riß in die Feuerung treten, so werden auch diese durch sofortiges Einlassen von Dampf sicher zum Erlöschen gebracht.

Die Erwärmung des Blasenbodens durch strahlende Wärme, wie sie Hefter[1]) annimmt, kommt natürlich bei dieser Feuerungsart nicht in Frage, weil der Blasenboden wegen der Züge und Gewölbe gar nicht direkt bestrahlt werden kann; höchstens könnte man die gegenüber dem Blasenboden höher erhitzte gemauerte Gitterwölbung als strahlend bezeichnen, doch kann auch die auf diese Weise gestrahlte Wärmemenge nach den bekannten Strahlungsgesetzen eine nur minimale sein.

Außer den gußeisernen Destillationsblasen findet man auch gelegentlich noch kupferne, denen früher manche Konstrukteure, z. B. Béla Lach, längere Lebensdauer und Reparaturfähigkeit, sowie größere Feuersicherheit zugeschrieben haben; die Vorteile sind jedoch bei der Verwendung von Kupfer, das auch nicht unbegrenzt

[1]) Technologie der Fette und Oele, Berlin 1910, Bd. III, S. 633.

fettsäurebeständig ist, nicht so erheblich, daß sie die unverhältnismäßig höheren Kosten der Anlage rechtfertigen würden. Ob die neueren, unbeschränkt gegen heiße Fettsäure widerstandsfähigen Metallegierungen sich trotz ihres Preises für den Bau von Destillierblasen in der Fettsäurefabrikation durchsetzen werden, bleibt abzuwarten.

Die Continentale A.-G. für Chemie wollte in ihrem D.R.P. 434 219 bessere Fettsäuren bei der Destillation dadurch erhalten, daß die Trockendampfzuführung und das Pechabdrückrohr in die Blasenwandung eingegossen und die Blase und der Helm innen emailliert sind. Eine emaillierte Fettsäuredestillierblase dürfte noch kein Mensch im Betrieb gesehen haben; weshalb aber der Patentanspruch dann noch für die Blase, die durch Emaillierung geschützt

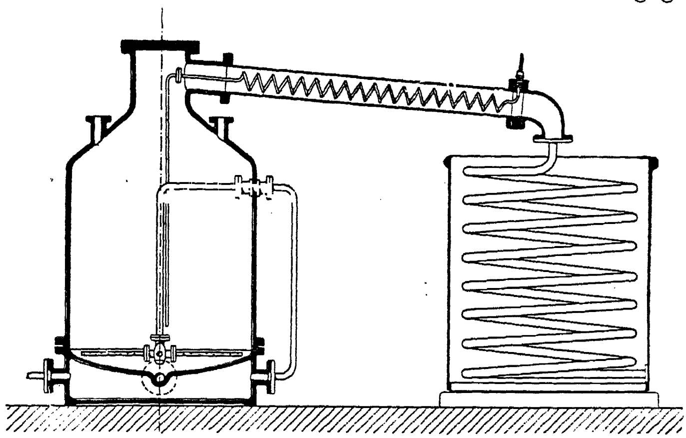


Fig. 72. Fettsäuredestillierapparat nach Levy.

wird, ein säurebeständiges Gußeisen verlangt, ist ebenso unverständlich, wie der übrige Teil der Patentschrift.

Der erste Vorschlag zur Benützung indirekt beheizter Fettsäuredestillationsblasen ging von Lévy aus. Wie Fig. 72 zeigt, hat die gußeiserne Blase einen durch direkte Feuerung beheizten Doppelboden, durch welchen überhitzter Dampf strömt, der dabei weiter überhitzt wird und dann als Destillationsdampf Verwendung findet. Der Apparat soll nur einmal in Dijon zur Aufstellung gelangt sein; irgend ein wirtschaftliches Arbeiten mit Heizungsmaterial ist bei der Konstruktion ausgeschlossen, sofern wirklich nur der dampfgefüllte Doppelboden beheizt wurde. Wegen der geringen Wärmekapazität des überhitzten Dampfes, der sich im Doppelboden befand, kann die Erhitzung der Fettsäuren nur zum geringen Teil durch diesen erfolgt sein und hauptsächlich durch die Wärmeleitung der gußeisernen Blasenwandung, die mit dem befeuerten Doppelboden verbunden war. Auch kann die Menge und die Geschwindigkeit des den Doppelboden durchströmenden Dampfes nur recht gering gewesen sein, weil Dampfmenge und Geschwindigkeit immer

mit den für die Destillation zulässigen identisch waren. Dadurch muß übrigens auch der dem Feuer ausgesetzte Teil des Doppelbodens schwer gelitten haben.

Nach Lach[1]) sollen auch gußeiserne Destillationsblasen, die in einem Bleibad lagen, verwendet worden sein; Lach selbst war eine derartige Anlage nicht bekannt; die Erfolge damit dürften recht zweifelhaft sein, denn auch das geschmolzene Blei läßt sich auf Temperaturen bringen, bei denen die gußeiserne Blase bereits soweit erhitzt wird, daß eine Zerstörung der Fettsäure unvermeidlich ist. Auch muß das Anheizen sehr lange dauern, eine Temperaturregelung ist unmöglich und durch die Schmelzung und Erwärmung der großen Bleimenge wird ein zweckloser Energieverlust bedingt.

Vereinzelt sind auch Versuche gemacht worden, die Fettsäuredestillierblasen in ein Oelbad zu legen; die dauernde Erhitzung des Mineralöls auf ca. 300° und darüber, insbesondere beim Destillieren auf Pech, führt aber zu Zersetzungen des Oels und damit zum Ansetzen einer Isolierschicht an der Destillierkesselwandung und zum Auftreten unangenehmer Zersetzungsdämpfe des Oelbades; überdies wird die Feuersgefahr gegenüber den direkt befeuerten Apparaten eher noch gesteigert, und schließlich ist eine Temperaturregelung, insbesondere ein rasches Abheizen entweder gar nicht oder nur mittels komplizierter und wegen des seltenen Gebrauches unpraktischer Einrichtungen möglich.

Um die Nachteile der direkten Feuerung auf ökonomische Weise zu vermeiden, ging man schon vor dreißig Jahren daran, mit hoch überhitztem Wasser beheizte Frederkingapparate in der Fettsäure-Industrie zu verwenden. Die Frederkingapparate sind gußeiserne Kessel, in deren Wandungen schmiedeeiserne Rohrschlangen homogen eingegossen sind; die Beheizung erfolgt entweder durch gespannten Dampf, was allerdings für die Fettsäuredestillation wegen der erforderlichen Temperatur nur bei besonderer Art der Dampfentwicklung in Frage kommt (s. u.), oder durch hochüberhitztes Druckwasser.

Die ältesten derartigen Anlagen, wie sie von manchen Maschinenfabriken fast unverändert heute noch gebaut werden, bestehen aus dem Ueberhitzerofen und der mehrere Meter über diesem aufgestellten Destillierblase. Ueberhitzerofen und Destillierblase sind durch ein endloses Röhrensystem verbunden, und zwar derart, daß zwischen die einzelnen, in die Wandung der Destillierblase homogen eingegossenen Rohrschlangen je eine Ueberhitzerschlange im Ofen geschaltet ist. Das in den einzelnen Rohrschlangen im Ofen erhitzte Wasser steigt durch sein verringertes spezifisches Gewicht in die höher gestellte Destillierblase und kehrt nach teilweiser Abgabe seiner Wärme, schwerer geworden, durch die Rückleitungen wieder in den Ofen zurück usw. Zur Beschleunigung des nur durch die Temperaturunterschiede veranlaßten, naturgemäß sehr langsamen Wasserumlaufes wurden verschiedene Maßnahmen versucht, wie z. B.

[1]) Lach, Die Stearinfabrikation, Halle 1908.

die Kühlung der Rückflußrohre durch Berieselung (D.R.P. 188 635). Um eine selbsttätige Temperaturregelung zu erreichen, versuchte man, die Luftzufuhr nach dem Ofen durch komplizierte Expansionsgestänge, die sich mit den Temperaturschwankungen ausdehnten und zusammenzogen und die eine Art Luftklappe führen sollten, zu beeinflussen.

Bei der Destillation von Fettsäure, wie auch beim Erhitzen größerer Oelmengen für andere Zwecke in einer derartigen Anlage, kann es vorkommen, daß der Wasserumlauf völlig aufhört, wenn zur Herabsetzung der Temperatur in der Masse das Feuer gelöscht werden muß, während der Apparat noch ganz oder teilweise gefüllt ist. Es wirkt dann nämlich der gußeiserne Apparat mit seinem Fettsäureinhalt als Wärmeakkumulator, so daß das Heizwasser nicht mehr im Ofen, sondern in den Wandungen der höherstehenden Destillierblase seine höchste Temperatur erreicht. Damit hört jeder Wasserumlauf und jede Möglichkeit der Temperaturregelung auf.

Ein grundlegender Fortschritt im Bau der Heißwasseranlagen wurde erst erreicht, als es gelang, die Umlaufsgeschwindigkeit des Heizwassers im endlosen Rohrsystem zwangsläufig zu beeinflussen. Das Wärmeabgabevermögen des Wassers an die Heizwand ist proportional der Quadratwurzel aus der Fließgeschwindigkeit.

Da die Wärmefortleitung durch die Wandungen und der Uebergang von der Wandung auf den Inhalt durch die Wasserzirkulation nicht beeinflußt wird, so wird der gesamte Wärmeübergang nur in geringerem Maße steigen. Auch für die Fließgeschwindigkeit des Wassers ist eine bestimmte Grenze vorhanden. — Mit dem beschleunigten Wasserumlauf ist jedoch ein schnellerer Wasserwechsel, also eine geringere Abkühlung verbunden. Das Temperaturgefälle wird größer und die Heizleistung besser.

Die nächstliegende Maßnahme hierzu wäre die Einschaltung einer Pumpe in den Kreislauf des Heißwassers. Das erwies sich jedoch bisher als unmöglich, da Stopfbüchsen, Kolbenringe usw. bei einer Temperatur von 400° und einem Druck von 250 at verschiedene Schwierigkeiten bereiten. — Die heute angewendeten Speisepumpen für Höchstdruckkessel weisen uns neue Wege.

Die Lösung der Aufgabe wurde aber vorerst darin gefunden, daß das hydraulische Gestänge einer einfachen Kolbenpumpe das heiße Wasser im Rohrsystem fördert, ohne daß es in den Pumpenkörper gelangen kann (D.R.P. 251 565). Eine schematische Darstellung der Wirkungsweise dieser Pumpe ist in Fig. 74 gegeben. Im wesentlichen ist diese Pumpeneinrichtung, die vor 15 Jahren von der Firma Opitz & Kloz G. m. b. H. in Leipzig eingeführt worden ist, auch heute noch unverändert geblieben und hat überall dort Verwendung gefunden, wo bei Heißwasseranlagen eine schnelle Wärmezuführung oder eine schnelle und genaue Regulierung hoher Temperaturen erwünscht ist, oder wo nach eingetretener Reaktion gekühlt werden soll.

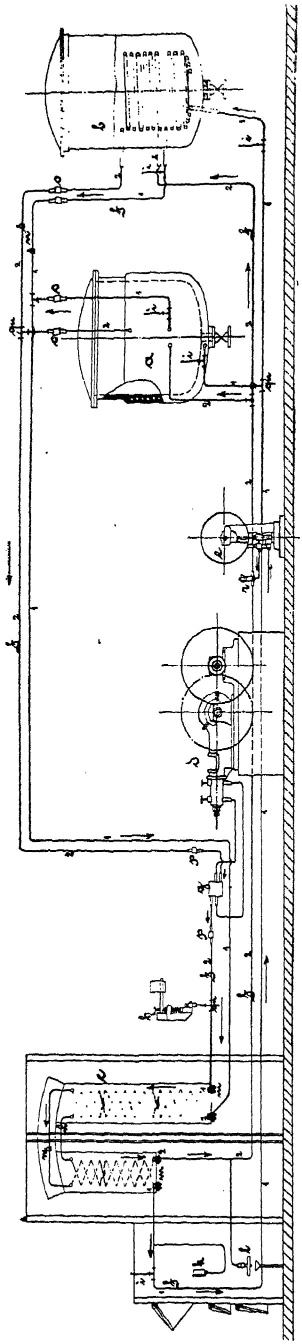


Fig. 73. Schema einer Hochdruck-Heißwasserbeheizung. System Opitz & Kloz G. m. b. H. in Leipzig.

a Apparat mit homogen eingegossenen Rohren, b Apparat mit eingebauten V 2 A-Rohrschlangen, c Heißwasserofen, d Zirkulationspumpe, e Füll- und Druckpumpe, f Verbindungsrohrleitung g doppeltes Zirkulationsventil, h Sicherheitsventil, i Thermometer, k Hydraulikmanometer, l Ablaßschraube, m Ablaßstutzen, n Entlüftungszwingen, o Absperrventile für die Apparate p Absperrventile für die Zirkulationspumpe, q T-Stücke, r Füllventil.

Moderne Ausführungen von Hochdruck-Heißwasserheizanlagen für die Fettsäure-Industrie sind aus der schematischen Fig. 73 ersichtlich.

Es ist hier besonders wichtig und ein schwerwiegender Vorteil, daß die Destillierblase nicht mehr höher gestellt zu werden braucht als der Ueberhitzerofen, daß die Entfernung zwischen diesen beiden beliebig groß und daß die Rohrleitung beliebig, auch wiederholt scharf gebogen geführt werden kann, da der Widerstand, der dem Wasser in der Rohrleitung entgegengesetzt wird, bei der zwangsläufigen Zirkulation durch die Pumpe keine große Rolle spielt.

Eine solche Anlage besteht aus:

a) Dem Ueberhitzerofen für festen, flüssigen oder gasförmigen Brennstoff, der so konstruiert sein muß, daß die Rohrschlangen, in denen

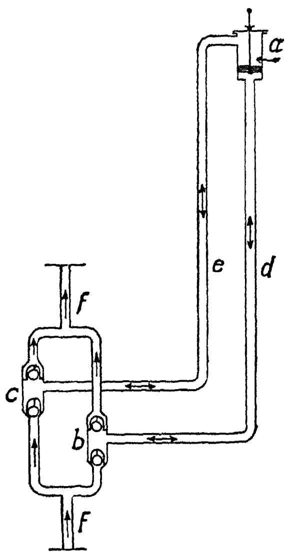


Fig. 74. Schema der Pumpeneinrichtung und des hydraulischen Gestänges einer Hochdruck-Heißwasserbeheizungsanlage n. D.R.P. 251 565.

das Wasser überhitzt wird, nicht im Flammenbereich liegen und daß die Rauchgase bis zum höchst zulässigen Maße ausgenutzt werden können.

b) Der Verbindungsleitung, die je nach Leistung der Anlage aus zwei oder mehreren Hochdruckrohren besteht, und an welche die Beobachtungs- und Sicherheitsarmaturen angeschlossen sind.

c) Der Heißwasserumlaufpumpe, die in ihrer Anlage der Nebenschaltung einer elektrischen Leitung vergleichbar ist. Wie bereits erwähnt, bringt sie das Wasser im Rohrsystem durch ein hydraulisches Gestänge zum Umlauf, ohne selbst mit ihm in Berührung zu kommen.

d) Der Füll- und Preßpumpe, die bei auftretenden Druckschwankungen, die durch Temperaturregelung bedingt sind, das Wasser bis zum festgesetzten Normaldruck nachpumpt.

Die erwähnte Ausführung der Fettsäuredestillierblasen aus Gußeisen mit eingegossenen Heizrohren hat den Nachteil, daß Gußeisen, auch wenn die Legierung, insbesondere was den Gehalt an Silizium anlangt, unter Berücksichtigung der chemischen Widerstandsfähigkeit noch so sorgfältig gewählt, doch nicht unbegrenzt haltbar ist. Dazu kommt noch die Schwierigkeit der technischen Ausführung, die Fehlgüsse verursacht, die oft nicht sogleich als solche erkannt werden, sondern erst bei der Inbetriebsetzung oder nach mehr oder weniger langer Betriebsdauer, nach welcher sich dann Lunkerstellen zeigen, von denen aus die Korrosion oft mit auffallender Schnelligkeit weiterschreitet. Die Auswechslung derartiger beschädigter Frederkingblasen ist mit großen Betriebsstörungen und Kosten verbunden, und das Bereithalten von Reserveblasen erfordert unproduktiv nicht unerhebliche Beträge.

Anfangs waren es nur die Maschinenfabrik Sangerhausen A.-G. und die Firma Opitz & Kaiser (jetzt Opitz & Kloz) in Leipzig, die mit Hochdruckheißwasser beheizte Fettsäuredestillationsanlagen nach Frederking herstellten. Erst kurze Zeit vor dem Krieg und insbesondere in der Nachkriegszeit haben sich auch andere Maschinenfabriken ohne besondere Spezialerfahrungen auf diesem Gebiete dem Bau solcher Anlagen zugewendet, oft nur, weil sie zufälligerweise einen Ingenieur angestellt hatten, der in einer früheren Stellung Aehnliches gesehen oder Zeichnungen solcher Anlagen im Besitze hatte. Verfasser hat nicht selten Fettsäuredestillationsanlagen mit Heißwasserbeheizung gesehen, die aus dem einen oder anderen Grunde überhaupt nicht betriebsfähig waren. Einmal konnten die in den Heißwasserumlauf eingeschalteten Schleuderpumpen nur zur Hemmung, aber nicht zur Inbetriebsetzung dienen. Ein andermal regnete das Heizwasser innen und außen aus dem porösen Gußkörper heraus. Noch ein anderes Mal war eine Destillierblase der anscheinenden Preiswürdigkeit wegen bei der unterbietenden Apparatebauanstalt bestellt worden, während das Heißwassersystem einschließlich der Zirkulationspumpe von einer Spezialfirma stammte. Auch hier war der Betrieb unmöglich, weil an verschiedenen Stellen die eingegossenen Heizschlangen bei der Inbetriebsetzung rissen, nach Angabe der Lieferantin, weil ihre Destillierblasen nicht für den Betrieb mit Umlaufpumpen eingerichtet und gegen die Pumpenstöße

nicht widerstandsfähig genug waren. Ob eine solche Erklärung gerechtfertigt sein mag, kann dahingestellt bleiben. Dem Käufer ist es gleichgültig, warum seine Apparatur unbrauchbar ist und abmontiert werden muß. Im übrigen können aber auch bei altbewährten Spezialfirmen gelegentlich einmal Fehlgüsse vorkommen, denn der Guß von Frederkingapparaten gehört mit zu den schwierigsten Gußarbeiten und erfordert nicht nur sorgfältigste Wahl der Legierung, sondern auch ganz besondere Erfahrung des Gußmeisters. Neben den sichtbaren Gußfehlern, wie Lunkerstellen, Poren und dgl., können unsichtbare Fehler, z. B. eine nicht homogene Verbindung des Gußeisens mit den schmiedeeisernen Heizröhren vorkommen, was dann Anlaß zu mangelhafter Wärmeübertragung gibt. Einwandfrei gearbeitete Fettsäuredestillierblasen nach Frederking, sowohl mit Heizrohren in der Blasenwandung, als auch solche mit besonderen Heizelementen sollen eine Temperatursteigerung von 80° C stündlich bis zur Erreichung der Destillationstemperatur ermöglichen.

Das Gesagte ist nicht dazu bestimmt, gegen die Anschaffung von mit überhitztem Wasser beheizten Frederkingapparaten in der Fettsäure-Industrie zu werben; das System wird ebenso wie später zu beschreibende modernere Bauarten seine Anhänger behalten oder finden.

Auf Grund zwanzigjähriger Erfahrung hat Verfasser[1]) eine Reihe von Grundbedingungen zusammengestellt, auf die jeder Lieferant bei Bestellung einer solchen Anlage festgelegt werden sollte, um den Besteller nach Möglichkeit vor Schaden zu bewahren. Eine Lieferfirma, die nicht selbst von ihrer Leistungsfähigkeit überzeugt ist, und die vielleicht nur bei Uebernahme des Auftrages einen Teil des Wagnisses eines Experimentes auf den Besteller abwälzen will, wird unter den zu erörternden Bedingungen einen Auftrag nicht annehmen. Sie scheidet von selbst aus. Es kann nur dringend davon abgeraten werden, Hochdruck-Heißwasseranlagen und Frederking-Apparaturen zu bestellen, wenn es nicht unter den nachstehend angeführten und erklärten Lieferungsbedingungen möglich ist.

Diese Bedingungen sind folgende:

I. Die ausdrückliche Zusicherung, daß der Frederking-Apparat tadellos im Guß ist, weder an der Innen- noch an der Außenseite Schrumpfnähte, Lunkerstellen, sichtbare Ausbeulungen durch die eingegossenen Rohrschlangen oder andere sogenannte Schönheitsfehler aufweist.

II. Dem Besteller muß die Möglichkeit gegeben sein, den Apparat im Rohguß gleich nach Entfernung der Gußform besichtigen und untersuchen zu können.

III. Der Apparat darf bei der Anlieferung nicht gestrichen sein.

IV. Bezüglich der Wärmeleistung der Anlage ist Gewährleistung zu fordern, daß in der Destillierblase eine bestimmte Menge Fettsäure — der Normalfüllung entsprechend — im Durchschnitt stünd-

[1]) Vgl. Böhm, Chem. Apparatur 15, 193 ff. (1928).

lich um 80° erwärmt werden kann, bis zur Erreichung der Destillationstemperatur.

Punkt IV kommt natürlich auch für Hochdruck-Heißwasseranlagen, die nicht nach dem Frederking-Prinzip gebaut sind, in Betracht.

Die Nachteile der Frederking-Apparate zu vermeiden, ihre Vorzüge, z. B. den freien Innenraum, aber beizubehalten, war die Firma Samesreuther & Co. in Butzbach bemüht, indem sie die Heizrohre nicht in die Gefäßwandungen eingoß, sondern an diese, die dann

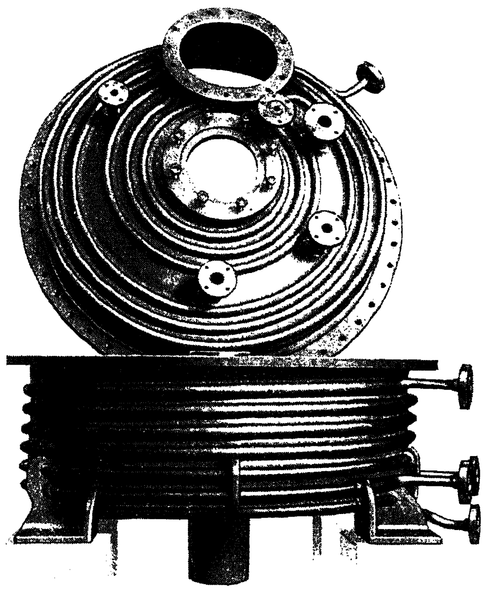


Fig. 75. Gußeiserne Destillierblase mit außen aufgeschweißten Hochdruckrohren zur Beheizung mit hoch überhitztem Wasser. System Samesreuther & Co.

aus beliebigem Material bestehen können, außen nach einem besonderen Verfahren an die Gefäßwandung schweißte. Die Herstellung dieser Apparate aus Gußeisen ist aber noch teurer als die von Frederking-Apparaten, die Wärmeübertragung allerdings etwas besser.

Eine Beheizung von gußeisernen Destillierblasen mit im Innern freiliegenden schmiedeeisernen Schlangen ist ausgeschlossen, weil die Perkinsrohre von Fettsäuren in kürzester Zeit zerfressen werden. Wenn man an dem Prinzip der Frederking-Apparate, d. h. der Apparate mit in widerstandsfähigem Gußeisen oder anderem Metall einge-

gossenen Heizschlangen festhält, so wird man vorteilhaft nicht in der Wandung beheizte Gefäße verwenden, sondern solche, in die **Heizelemente** frei eingelegt sind. Die Heizelemente bestehen entweder aus einer Anzahl konzentrischer Ringe (vgl. Fig. 76), die auf den Blasenboden in einer gewissen Höhe, die das Zirkulieren der

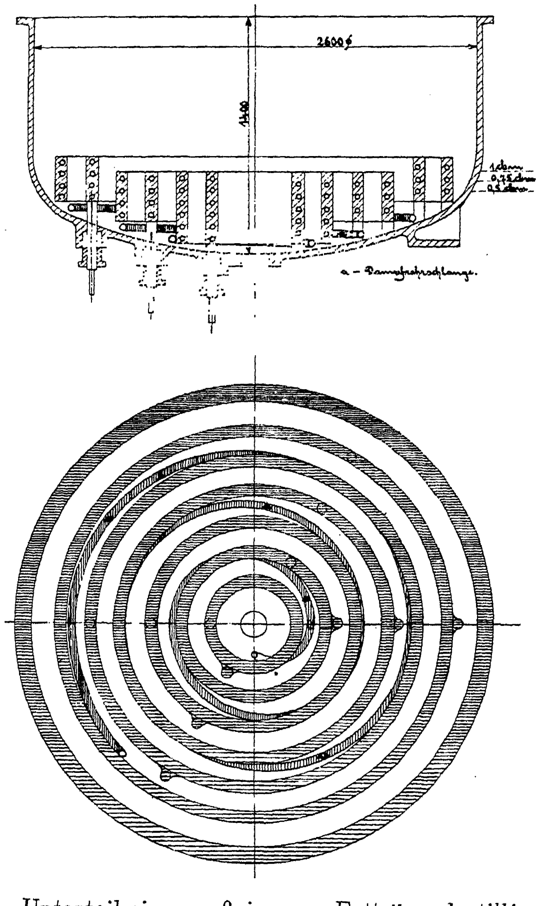


Fig. 76. Unterteil einer gußeisernen Fettsäuredestillierblase mit eingebauten konzentrischen Frederking-Heizelementen. Ausführung Opitz & Kloz G. m. b. H., Leipzig.

Fettsäure ermöglicht, aufgesetzt sind oder in einer Gruppierung mehrerer nebeneinander angeordneter Heizzylinder, die aber ebenfalls eine Zirkulation der Fettsäure ermöglichen müssen und außerdem so angeordnet sind, daß die Sprühschlange oder die sonstige Einblasevorrichtung für den Destillierdampf zwischen Blasenboden und Heizelementen Platz findet und voll zur Wirkung gelangt. Die Heizrohre gehen bei dieser Anordnung entsprechend abgedichtet durch den

Blasenboden, und es ist die Möglichkeit geboten, wenn eines der Heizelemente durch Korrosion oder infolge eines Gußfehlers undicht wird, das betreffende Element in kürzester Zeit durch ein anderes

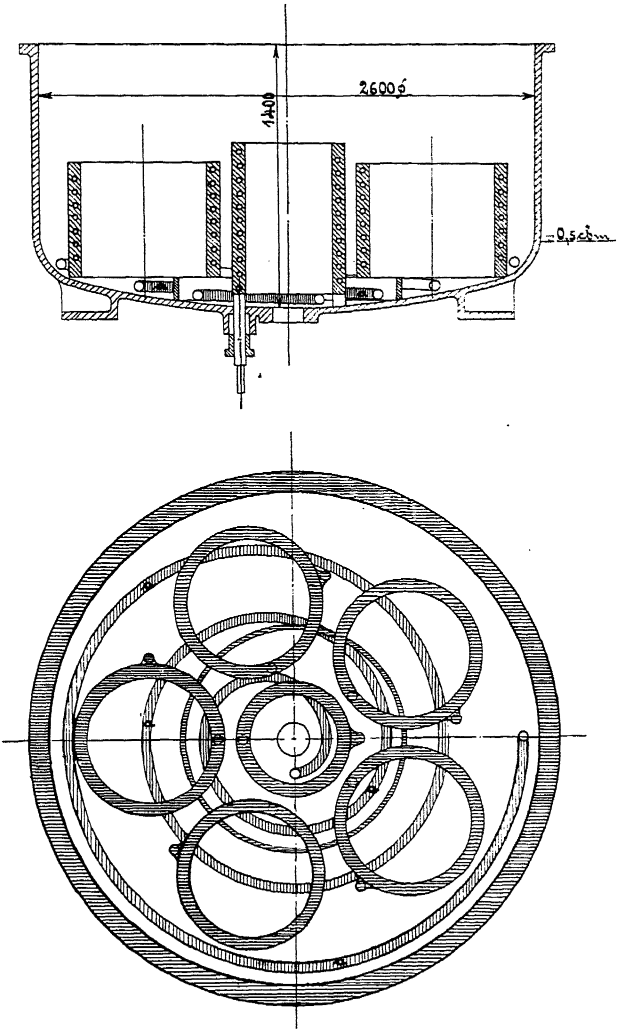


Fig. 77. Unterteil einer gußeisernen Fettsäuredestillierblase mit eingebauten gleichgroßen Frederking-Heizelementen.

bereit gehaltenes auszutauschen, ohne daß die Destillierblase selbst von ihrem Standorte entfernt werden müßte, und ohne daß auch nur die Isolierung wesentlich beschädigt zu werden braucht. Im Interesse der leichten Auswechselbarkeit ist es vorteilhafter, die An-

ordnung der nebeneinander liegenden gleichgroßen Heizelemente zu wählen, anstatt der verschieden großen konzentrischen, weil ein bereit gehaltenes Ersatzstück an Stelle jedes defekt gewordenen verwendet werden kann.

Bei Verwendung von Heizelementen ist man in bezug auf Material der Destillierblase auch nicht auf Gußeisen beschränkt; es ist möglich, Kupfer oder Aluminium oder auch, wenn die Anschaffungskosten keine Rolle spielen, Monelmetall oder V4A-Stahl[1]) zu verwenden, und auch die Heizelemente selbst, in die die Perkinsrohre eingegossen sind, können aus Bronze oder Aluminiumguß hergestellt sein, um die Lebensdauer zu erhöhen.

In neuerer Zeit hat man auch im V4A-Stahl ein gegen Fettsäure unbegrenzt widerstandsfähiges, wenn auch noch sehr teures Material gefunden, das auch die Herstellung von freiliegenden Heißwasserheizrohren in den Destillierblasen ohne Schwierigkeit ermöglicht; es erscheint damit die weitere Verwendung aller Apparate mit in die Blasenwandungen oder in besondere Heizelemente eingegossener schmiedeeiserner Heizrohren unnötig und die schwierigste Materialfrage der Fettsäure-Industrie gelöst. Immerhin stellen sich z. B. Heizelemente aus Aluminiumguß noch niedriger im Preis als Rohrschlangen aus V4A-Stahl bei gleicher Heizfläche.

Eine weitere Ausführungsform für Destillationsblasen, die Beachtung verdient, ist die des alumetierten Eisens, d. h. von Eisen, das in geeigneter Weise mit Aluminium überzogen ist. Die Versuche, Gußeisen oder Schmiedeeisen mit Aluminium zu überziehen, um es gegen Fettsäuren widerstandsfähig zu machen, setzten mit der Ausübung des Schoopschen Metallspritzverfahrens ein (vgl. S. 23). Versuche, dieses Verfahren in seiner ursprünglichen Form für die Fettsäure-Industrie nutzbar zu machen, haben bekanntlich keinen Erfolg gehabt, weil die auf Gußeisen aufgespritzte, z. B. Aluminiumschicht, unter den hier herrschenden Bedingungen bald abblätterte. Anders soll das nach Angaben der Metallisator A.-G. in Altona mit dem aus dem ursprünglich entwickelten Alumetierverfahren sein. Man kann die gußeisernen Destillierblasen selbst alumetieren und dadurch das Eisen der Einwirkung der Fettsäure entziehen, man kann aber auch das immerhin teuere Alumetierungsverfahren bei der Blase vermeiden und nur die schmiedeeisernen Heizschlangen nach diesem Verfahren behandeln. Ein Loslösen des Aluminiums vom Eisen ist in diesem Falle ausgeschlossen, weil zwischen dem Aluminium und dem Eisen eine Legierungsschicht gebildet wird, die allmählich in reines Aluminium beliebiger Dicke an der Außenseite der Heizschlange übergeht (s. auch S. 24).

[1]) Für die Fettsäuredestillation genügt bei hoher Temperatur V2A-Stahl nicht mehr. Hierfür ist V4A-Stahl vorzuziehen, der sonst gleich zusammengesetzt ist wie V2A, jedoch noch 2,5% Molybdän enthält. V4A-Stahl ist gegen alle organischen Säuren widerstandsfähiger als V2A, nur etwa 20% teurer.

Den frei im Innern der Destillierblase liegenden Heizschlangen wird gelegentlich der Nachteil entgegengehalten, daß sich an ihnen eine Pechschicht ansetzt, die wärmeisolierend wirkt. Diese Ansicht ist jedoch nur bedingt richtig und darauf zurückzuführen, daß sich eventuell in direkt im beheizten Unterteil befeuerten Destillierblasen eine Schicht von verkohltem Pech ansetzen kann; bei allen indirekt beheizten Destillierblasen ist das bei Verarbeitung normaler und richtig vorbehandelter guter Rohstoffe ausgeschlossen, weil das heiße Pech keine nicht flüssigen Ansätze bildet und nahezu vollständig aus der Blase ausläuft. Eventuell zurückgebliebene ganz dünne Schichten auf der Heizschlange lösen sich in der nächsten Charge wieder. Schlecht vorbehandelte Abfallfette verursachen allerdings koksartige Ansätze im Inneren der Blasen.

An Stelle des überhitzten Wassers zur indirekten Beheizung von Fettsäuredestillationsapparaten ist auch in einem besonderen Ofen zirkulierendes Oel vorgeschlagen worden. Das Verfahren soll besonders in Amerika unter dem Namen „Merill-System" viel Verwendung finden. In Deutschland hat diese Art der indirekten Oelheizung schon zu Bränden Anlaß gegeben.

Wenn dieses System auch der indirekten Beheizung mit überhitztem Wasser gegenüber unbestreitbare Vorteile hat, wie z. B. die Vermeidung eines hohen Arbeitsdruckes von 125—250 at mit seiner Schwierigkeit der Dichthaltung aller Stopfbüchsen an bewegten Teilen der Heizanlage, so fallen derartige Vorzüge doch weg gegenüber der seit einigen Jahren mehr und mehr in Aufnahme kommenden Beheizung mittels Hochdruckdampf. Für Apparatebeheizung ausgeschlossen ist natürlich Hochdruckdampf, der in einem Dampfkessel erzeugt und etwa dann zur Erreichung der erforderlichen Heiztemperatur überhitzt würde. Erst die Entwicklung von besonderen Hochdruckdampferzeugern, die den Heißwasseröfen, wie sie auf Seite 178 beschrieben sind, ganz ähnlich konstruiert sind, ermöglichte eine praktische und in bezug auf die Anlagekosten wesentlich billigere Anwendung des Hochdruckdampfes in der Fettsäuredestillation. Gefördert wird die indirekte Beheizungsart noch durch die immer mehr Anhänger findende Verwendung von Hochvakuum, wodurch die Betriebstemperatur nicht unwesentlich herabgedrückt und dadurch auch die Beheizungsfrage vereinfacht wird. Die Wirkungsweise der Hochdruckdampfheizung ist derartig, daß das im Ofenteil der Rohrschlangen befindliche Wasser verdampft, der Dampf in den Apparateteil der Rohrschlange strömt, hier seine Verdampfungswärme unter Kondensation abgibt, dazu eine zusätzliche Wärmemenge, die der herrschenden Temperaturdifferenz proportional ist, und daß dann das Kondenswasser ohne weiteren Wärmeverlust wieder in die tiefergelegenen Ofenschlangen des Rohrsystems zurückfließt. Es muß dafür gesorgt werden, daß der in dem Rohrsystem aufsteigende Dampf nicht Wasser mitreißt, und daß aus wirtschaftlichen Gründen nur trockener Dampf zur Apparatbeheizung verwendet wird. Das wesentliche Prinzip dieser Hochdruckdampfentwickler wird durch das D.R.P. 381 502 der Firma Eugen Hadamovsky in Berlin-Steglitz ge-

schützt. Unter Anwendung dieses Patentes sind auch die von einigen anderen Firmen, z. B. Feld & Vorstmann G. m. b. H. in Bendorf a. Rh. (s. a. S. 216) und Wegelin & Hübner A.-G. hergestellten, mehr oder weniger abgeänderten Konstruktionen entstanden.

Die Brüdenleitung.

Aus dem obersten Teil der Destillierblase geht ein rüsselartiges Rohr ab, daß die Destillierblase mit dem Kondensationssystem verbindet, und durch welches die Fettsäuredämpfe nach dem Kondensator strömen. Dieses Verbindungsrohr ist zuerst von Lévy (Fig. 72), später von Lach sehr weit dimensioniert worden. Die Verjüngung der Brüdenleitung ist abhängig von der Länge und insbesondere von der bereits in ihr stattfindenden Kondensation. Wird das Rüsselrohr durch Berieselung mit Kühlwasser oder auf eine andere Weise gekühlt, so wird ein Teil der Fettsäuredämpfe verflüssigt, und der übrige Teil der Dämpfe wird gemeinsam mit dem Wasserdampf in einem Rohr mit verringertem Querschnitt weiterströmen, und zwar mit unverminderter Geschwindigkeit, wenn die Verringerung des Querschnittdurchmessers proportional geht der Verringerung des spezifischen Gewichts der Dämpfe. Hier kommt es nämlich — entgegengesetzt wie bei der Destillation, bei welcher das Volumen des mitführenden Wasserdampfes maßgebend ist, — nur auf die Gewichtsmengen an. Die im folgenden für die Verjüngung der Rüsselrohre angegebenen, Praktikern längst bekannten Dimensionsverhältnisse entsprechen daher den von der Theorie verlangten Bedingungen.

Erfahrungsgemäß soll das Rohr am Dom einen Durchmesser von 400 mm haben, der beim Uebergang in den Kühler bis auf 150 bis 250 mm heruntergeht; durch die am Anfang weitere Dimensionierung wird eine größere Strömungsgeschwindigkeit erzielt, die gefordert wird, um möglichst viel Fettsäure zu transportieren. Allerdings ist dann die Kühlwirkung auch eine geringere, weil die Wärmeleitfähigkeit der Dämpfe sehr gering ist und nur die an der Wandung befindlichen Mengen gekühlt werden; es herrscht hier überhaupt derselbe „Pflichtenzwiespalt", wie bei Kühlern mit nicht zu starker Kondensation, bei denen man auf der einen Seite möglichst dünne Dampfschichten anstreben soll, um intensive Kühlwirkung zu erreichen, auf der anderen Seite aber wieder zu starke Reibung vermeiden will.

Béla Lach[1]) nimmt nun bei seiner Konstruktion in Nachahmung des Gedankens von Lévy ein weit dimensioniertes Brüdenrohr noch aus einem anderen Grunde; er legt in dessen Inneres eine Rohrschlange, durch welche im kontinuierlichen Betrieb die Fettsäure aus dem Vorratsbehälter in die Destillierblase fließt. Es soll dadurch einerseits eine Abkühlung der Fettsäuredämpfe durch die

[1]) Lach, Die Stearinfabrikation.

kältere Fettsäure, andererseits eine Vorwärmung dieser Fettsäuren durch die abziehenden Fettsäure- und Wasserdämpfe bewirkt werden. Wenn nun wirklich die Fettsäure während des Durchfließens durch dieses Rohr um 100° erwärmt wird, so bedeutet das bei einer Destillationseinrichtung mit ca. 5000 kg Tagesleistung (also 200 kg Stundenleistung) eine Wärmemenge von rund $200 \times 100 \times 0{,}5 = 10\,000$ kg/cal, da die spezifische Wärme etwa 0,5 ist; dies entspricht also etwa einer Ersparnis von 2 kg Heizmaterial pro Stunde; ebenso ist es mit der eventuellen Abkühlung der Fettsäure- und Wasserdämpfe bestellt, die sicher auch nicht eine meßbare Ersparnis an Kühlwasser darstellt. Das Ganze ist ein Schulbeispiel einer übertriebenen und mißverstandenen Wärmeökonomie, die den Nachteil hat, an dem im Rüsselrohr gelagerten Zuführungsrohr und seinen Durchgangsstellen leicht zu Undichtigkeiten zu führen, die schwer bemerkt und unbequem beseitigt werden können. Bemerkt sei hier, daß die Fettsäuredämpfe, die das Uebersteigrohr passieren, anscheinend auch in Gegenwart von Wasserdampf auf den Baustoff viel aggressiver wirken als flüssige Fettsäure, und daß deshalb den Dämpfen möglichst wenig Hindernisse und möglichst wenig angreifbare Teile in den Weg gestellt werden sollen.

Das Kühlsystem.

Das Kühl- oder Kondensationssystem dient dazu, die in der Destillierblase in den dampfförmigen Zustand übergeführte Fettsäure wieder in den flüssigen Zustand zu bringen.

Die in der Praxis übliche grundsätzliche Scheidung in Luftkühlung, in Wasserkühlung und in das gemischte System ist streng genommen nicht richtig, denn eine reine Luftkühlung kommt in der Fettsäuredestillation fast niemals vor, da Luftkühlern immer kleinere, wassergekühlte Nachkondensatoren angeschlossen sind; andererseits wirkt das gegen den Kühler geneigte Uebersteigrohr zu den Wasserkühlern, das nur in den seltensten Fällen mit Wasser berieselt wird, in der Regel auch schon als Luftkühler, so daß man nur ein aus Luft- und Wasserkühlung kombiniertes Kondensatorsystem vor sich hat, bei dem entweder die eine oder die andere Art vorherrscht.

Bei der Fettsäuredestillation unter Atmosphärendruck wird in den Fettsäuredampfkondensatoren gleichzeitig auch der Wasserdampf kondensiert, während bei der Vakuumdestillation in den Kühlern nur ganz geringe Wasserdampfmengen, bei richtig geleiteter Destillation und entsprechendem Vakuum nur Fettsäuredämpfe niederschlagen. Dementsprechend sind auch die Oberflächen zu berechnen.

Die L u f t k ü h l e r, von denen man aber immer mehr abgeht, bestehen aus vier bis sechs senkrecht stehenden, ca. 5 m hohen und 250 bis 300 mm weiten Kupferröhren, die oben und unten durch aufgeflanschte Krümmer u-förmig miteinander verbunden sind; an den tiefsten Stellen der unteren Krümmer sind Abflußrohre, die in

kleinere, schlangenförmige Wasserkühler übergehen, angebracht, in denen dann die Nachkühlung der kondensierten Fettsäuren auf 50 bis 60° erfolgt. Die Kondensation findet in den Luftkühlern fraktioniert statt, denn in den ersten Röhren werden sich die hochsiedenden Fettsäuredämpfe zuerst niederschlagen, so daß die Kondensate aus den verschiedenen Kühlerröhren verschiedene Schmelzpunkte haben. Praktisch wird aber von dieser Fraktionierung kein Gebrauch gemacht, es werden meist die einzelnen Fraktionen vereinigt; denn für die Stearinindustrie ist es nicht erwünscht, dauernd mit Preßmaterial verschiedener Zusammensetzung zu arbeiten, und auch die Seifenindustrie zieht einheitliches Material vor.

Von den Luftkühlern rückt man mehr und mehr ab, weil sie durch die großen Oberflächen verhältnismäßig teuer werden, viel Platz einnehmen, im Sommer unerträgliche Temperaturen in den Arbeitsräumen schaffen, in ihrer Leistung von der Lufttemperatur abhängig sind und durch die Länge des von den Dämpfen zu durchströmenden Weges einen bedeutenden Widerstand durch Reibung erzeugen und so besonders bei der Destillation unter Atmosphärendruck einem raschen Abgehen der Dämpfe aus der Destillierblase entgegenwirken.

Die einfachste Form des Wasserkühlers ist die eines in einem zylindrischen Gefäß liegenden einfachen Schlangenkühlers, die noch recht häufig, besonders in alten Stearinfabriken, in Verwendung ist. Dieser Kühler hat in seiner primitiven Form einen recht großen Wasserbedarf, weil das im Innern befindliche Wasser gar nicht zur Kühlwirkung gelangt. Es ist deshalb angezeigt, ihn als doppelwandiges, zylindrisches Gefäß auszubilden derart, daß die Kühlschlange nur in einem wassergekühlten, zylindrischen Ring liegt, während der innere Zylinder als Ueberlaufgefäß dient, was noch den Vorteil hat, daß sich keine einseitige Strömung des Kühlwassers bilden kann, weil durch das gleichmäßige Ueberlaufen über den horizontalen, inneren Behälterrand eine im ganzen Gefäß gleichmäßige, nach innen verlaufende Strömung bildet.

Die Kühlschlange soll ca. 120 bis 150 mm Durchmesser haben und kann vorteilhaft verjüngt sein, weil gegen ihr Ende die Dampfmenge bereits wesentlich geringer geworden ist.

Anstatt eines weiteren Rohres können im Kühlgefäß auch einige, in der Regel vier konzentrische, dicht aneinander liegende Rohrschlangen von solchen Durchmessern liegen, daß sie zusammen denselben Querschnitt haben, wie das Brüdenzuführungsrohr von 100 mm Durchmesser. Die Kühlfläche ist dann doppelt so groß wie die eines Rohres mit dem Querschnitt gleich der Summe der Querschnitte der Einzelröhren. Die Entscheidung, ob es vorteilhafter ist, in ein Kühlgefäß ein weiteres oder mehrere engere Rohre einzulegen, ist recht schwierig und theoretisch nicht zu berechnen. Im weiteren Rohr wird die stündliche Dampfmenge langsamer strömen, die Kühlwirkung des Kühlwassers bzw. der Wärmeaustausch zwischen Kühlwasser und Dampf wird bei gleichmäßig strömendem Kühlwasser

geringer sein; denn das Wärmetransmissionsvermögen ist proportional der Quadratwurzel aus der Fließgeschwindigkeit. Andererseits ist aber die Reibung bei gleicher Kühlfläche bzw. Rohrwandung um so größer, je größer die Strömungsgeschwindigkeit ist. Wir werden also trotz der gleichen Kühlfläche bei gleicher Dampfleistung tatsächlich im engeren Rohr eine größere Reibung haben, obwohl diese fast ausschließlich an der Wandung stattfindet und die innere Reibung der Dampfschichten aneinander ihr gegenüber zu vernachlässigen ist. Ein Nachteil der weiteren Kühlrohre ist es wieder, daß die Kühlwirkung des Wassers nicht bis ins Innere der Dampfsäule dringt, weil nur die mit der Wandung in Berührung kommenden Dampfmengen gekühlt werden; denn die Fettsäuredämpfe sind sehr schlechte Wärmeleiter; überdies wird noch durch die an der Wandung kondensierende Flüssigkeit eine Isolierschicht gebildet, welche die Kühlwirkung herabsetzt. Auch wird durch die Kondensation an der Wandung eine der Abkühlung günstige Wirbelbewegung entstehen, die größer in engeren Röhren, geringer in weiteren sein wird. Auf genauere Einzelheiten bei den hier die Erscheinungen noch komplizierenden Vorgänge kann hier nicht eingegangen werden. Sie sind besonders bei den schweren Fettsäuredämpfen verschiedener, komplizierter Zusammensetzung nicht zu berechnen, zumal eine Reihe von Wärmedaten für diese gar nicht oder höchst ungenau bekannt sind. Die Ausführungen sollen nur dazu dienen, klarzustellen, daß eine auch nur halbwegs theoretisch begründete Kühlerberechnung für die Fettsäuredestillation unmöglich ist, und man sich hier nur auf Faustregeln und Erfahrungen des Praktikers verlassen kann, die sich allerdings, wie oben ausgeführt, mit theoretisch berechneten Werten annähernd decken.[1])

Im allgemeinen wird man die Erfahrung machen, daß die von den Apparatebauanstalten für die Fettsäuredestillation vorgesehenen Kühlerflächen viel zu groß sind, und daß bei im Laufe der Zeit erfolgender Ausschaltung von einzelnen Kühlerteilen bei Systemen mit mehreren Kühlern praktisch irgend eine Aenderung der Kühlwirkung nicht bemerkt wird. Als Grenzbeispiel mag vielleicht hier erwähnt werden, daß z. B. die Sangershauser Maschinenfabrik und Apparatebauanstalt für ihre Vakuumfettsäuredestillation bei einer Destillierblase von 9000 Liter Vollinhalt Schlangenkühler mit einer Gesamtkühlfläche von rund 100 qm mit Doppelkühlschlangen von je 100 mm l Durchmesser vorsieht, während z. B. Verfasser jahrelang mit Destillationsanlagen von ca. 12 qm Kühlfläche bei gleicher Größe der Destillierblase arbeiten konnte.

Die Ausbildung der Wasserkühler nach Art der Siederohrkessel als stehende Rückflußkühler haben wegen des geringen Raumbedarfes

[1]) Einzelheiten der von Lederer ausgeführten Berechnungen sollen hier nicht gegeben werden, da ihre Durchführung über den Rahmen dieses Buches hinausgehen würde. Der Interessent für dieses Gebiet kann aus dem im theoretischen Teil Gesagten, besonders aus der Seite 289, Fußnote [1]) zitierten Arbeit von Lederer das Nötige entnehmen.

der dicht aneinander liegenden geraden Rohre und wegen des geringen Wasserbedarfes sicher etwas Bestechendes; nachteilig ist hier aber, daß die Einwalzstellen der einzelnen Rohrstücke leicht undicht werden, besonders da diese Stellen durch das abwechselnde Ausdehnen und Zusammenziehen stark leiden und die horizontalen Stirnwände nicht hinreichend elastisch sind, um diesen Bewegungen genügend nachzugeben. Es können also derartige Kühler nur in

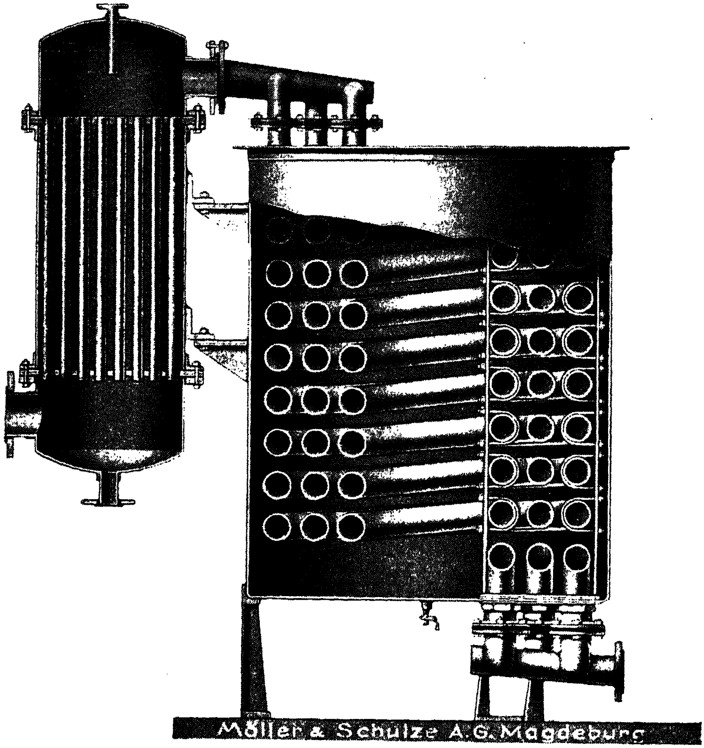


Fig. 78. Kombinierter Rückfluß- und dreifacher Schlangenkühler für die Fettsäuredestillation.

kleiner Ausführung und in Höhen von nicht mehr als 1 m zur Verwendung kommen, weil dann die Dehnungen nicht gar so bedeutend sind. Das Charakteristische an diesen Röhrenkühlern ist die plötzliche Erweiterung des Gesamtquerschnittes (der sich aus der Summe der einzelnen Rohrquerschnitte zusammensetzt) gegenüber dem des Brüdenrohres. Es ist jedoch nach den S. 190 angestellten Ueberlegungen diese Querschnittserweiterung kein Vorteil, wie dies, unter Hinweis auf die vergrößerte Kühlfläche häufig angenommen wird; die Kühlwirkung ist nämlich um nichts größer, wenn die Rohre von gleicher Gesamtlänge parallel oder hintereinander geschaltet sind.

Aber auch die Expansion der Dämpfe durch die Vergrößerung des Querschnittes bringt keinen merklichen Abkühlungseffekt mit sich. Der Anfänger merke sich also, daß jede zu einer Stauung der Dämpfe führende Verengung in der Brüden- oder Kondensationsleitung auch für alle nachfolgenden Apparateteile ungünstig bleibt, daß eine Querschnittserweiterung an irgend einer Stelle aber keine Vorteile für die Kondensation bietet.

Recht gut bewährt haben sich derartige kleinere Rückflußkühler als Vorkühler in Verbindung mit folgenden großen Schlangenkühlern, wie Fig. 78 sie darstellt; mit ihnen ist außerdem eine Trennung des Destillats in zwei Fraktionen, wenn dies etwa erwünscht sein sollte, leicht zu erreichen.

Einen kompendiösen Schlangenkühler für Wasserkühlung, der die, wie bereits erwähnt, nicht immer zweckmäßige Fraktionierung der Fettsäuren ermöglicht, stellt Fig. 78 schematisch dar.

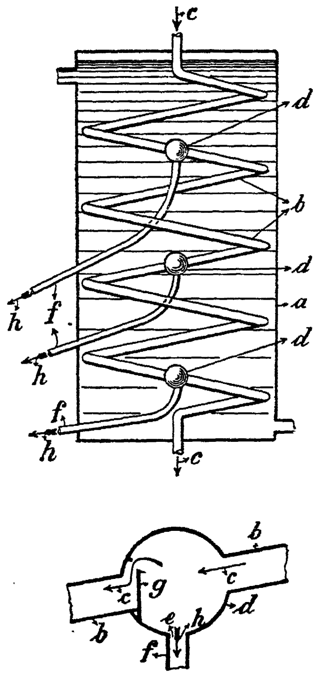


Fig. 79. Fraktionierkühler f. d. Fettsäuredestillation nach Böhm D.R.P. 265577.

Kompliziert gebaute Kühler sind, wie alle kompliziert gebauten Apparate, bei der Fettsäuredestillation nicht zu empfehlen, da sie zu dauernden Reparaturen Anlaß geben, und weil gerade in der Fettsäuredestillation Einfachheit der Apparate und Betriebssicherheit in geradem Verhältnis zueinander stehen.

Der Ueberhitzer.

Bei den direkt befeuerten Fettsäuredestillationsblasen hat man vielfach empfohlen, die Ueberhitzer in die Feuerung der Destillierblasen einzubauen. So sehr dies auch vom Standpunkt der Wärmeökonomie zu befürworten ist, so darf doch nicht vergessen werden, daß Befeuerung der Destillierblase und des Ueberhitzers zwei ganz getrennte Maßnahmen sind, die weder zeitlich noch der Temperaturhöhe nach in direktem Zusammenhange stehen. Besonders bei dem Anfeuern der Destillierblase, das ohne Dampf erfolgt, muß entweder ein Glühendwerden der leeren Ueberhitzerrohre eintreten oder der überhitzte Dampf muß zwecklos ins Freie gehen. Andererseits können Betriebsphasen eintreten, in denen das Feuer unter der Blase gedrosselt werden soll, während der überhitzte Dampf voll zur Anwendung gelangt. Der Einwand, daß neben der Heizersparnis auch

der die Destillation bedienende Arbeiter sein Augenmerk mehr auf den Destillationsvorgang richten kann, wenn er nur eine Feuerung zu bedienen hat, anstatt zweier, ist nicht stichhaltig, denn der geschulte Arbeiter kann den Destillationsvorgang und das Unterhalten der Feuerung so gleichmäßig halten, daß er in seiner Aufmerksamkeit durch eine zweite Feuerung durchaus nicht behindert wird; genügen doch in Stearinfabriken, in denen eine größere Reihe von Destillierblasen nebeneinander stehen, ein bis zwei ältere erfahrene Arbeiter zur Beobachtung von sechs Apparaten und den entsprechenden Feuerstellen.

Zweckmäßig ist aber natürlich die Einmauerung des Ueberhitzers in den Mauerwerkblock der Destillierblase derart, daß die beiden Feuertüren dicht nebeneinander liegen und so die Bedienung immerhin vereinfachen.

In großen Fabriken wird in der Regel für allgemeine Zwecke ein Dampfüberhitzer mit dem Dampfkessel zu einem Aggregat verbunden sein, so daß der Dampf, wenn er noch mit genügender Temperatur vom Kessselhaus bis zur Destillationsanlage kommt, direkt gebraucht werden kann. Mitunter wird ein kleinerer Nachüberhitzer für den bereits überhitzt aus dem Kesselhaus kommenden Dampf in der Destillationsanlage selbst aufgestellt.

Das Material des Ueberhitzers ist entweder Gußeisen und er besteht dann aus einem System von geraden Röhren, die durch aufgeflanschte Krümmer miteinander verbunden sind, oder er ist aus schmiedeeisernen Rohren hergestellt und kann dann entweder in flacher Form aus hin- und hergehenden Windungen bestehen oder aus schlangenförmig gewundenen Rohren hergestellt sein. In diesem Falle wird man vorteilhaft die Windungen nicht alle gleich machen, um den Heizgasen ungehinderten Zutritt zu allen Windungen zu geben oder die einzelnen Rohrteile werden in verschiedenen Windungen übereinander gelegt.

Die Einmauerung der Ueberhitzer muß sehr sorgfältig erfolgen, damit keine Stichflammen an die Rohre gelangen können, wodurch sie besonders bei geringem oder langsamem Dampfdurchgang sehr schnell durchbrennen würden. Es muß auch für die leichte Auswechselbarkeit der Rohre gesorgt sein und Einmauerungen, die eine vollständige Zertrümmerung bedingen, um den Ueberhitzer auswechseln oder reparieren zu können, sind verfehlt.

Für kleinere Leistungen hat man auch wiederholt Ueberhitzer als „Frederkingapparate“ mit in die gußeisernen Wandungen eingegossenen Rohren gebaut, so daß die Koksfeuerung im Innern des gußeisernen Zylinders liegt. Man rühmt diesen Ueberhitzern gleichmäßige Leistung und geringes Wartungserfordernis nach, weil sie nach Art der Schachtöfen von oben mit Koks beschickt werden und dann bei einmal erfolgter Einstellung des Zuges lange und unbeaufsichtigte Brenndauer haben. Im Betriebe zeigt es sich jedoch erfahrungsgemäß, daß das Gußeisen durch den glühenden Koks recht schnell angegriffen wird, und manche derartige Ueberhitzer haben

nur eine Lebensdauer von einigen Wochen gehabt. Eine Reparatur ist bei ihnen ausgeschlossen, und es muß daher von ihrer Verwendung in der Fettsäuredestillation abgeraten werden.

Die Ueberhitzer müssen vorschriftsmäßig mit einem Sicherheitsventil versehen sein; sie haben vorteilhaft an der Dampfeintrittstelle ein Reduzierventil, um die Dampfspannung schon beim Eintritt entsprechend drosseln zu können. Wenn beim befeuerten Ueberhitzer der Destillationsdampf abgestellt werden soll, so ist dafür Sorge zu tragen, daß der überhitzte Dampf hinter dem Ueberhitzer ins Freie strömt, damit die Ueberhitzerrohre stets von strömendem Dampf durchflossen sind, um ein Durchbrennen zu vermeiden.

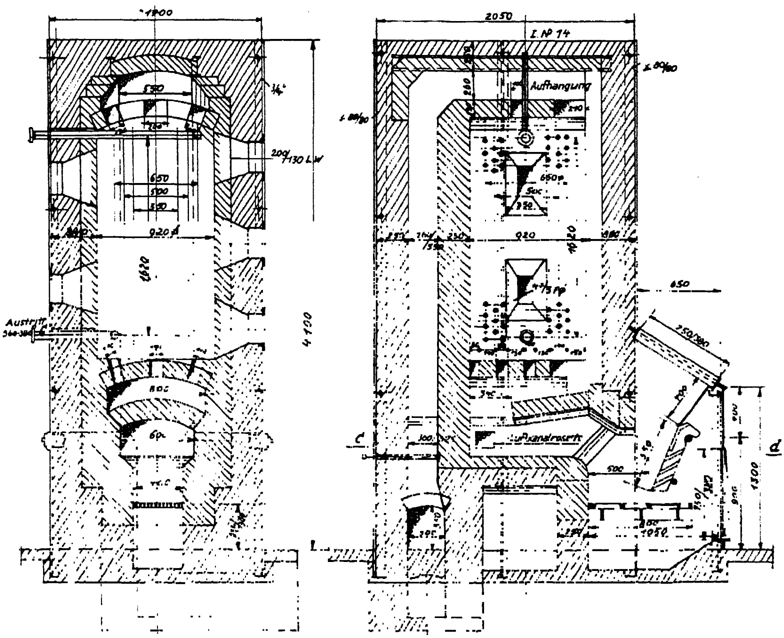


Fig. 80. Einmauerungszeichnung für Dampfüberhitzer aus Rohrschlangen.

Wenn der Ueberhitzer nicht im selben Raum wie die Destillierblase steht, soll an seinem Austritt ein Thermometer, möglichst ein registrierendes, angebracht sein, damit auch der mit der Wartung beauftragte Mann die Temperatur dauernd beobachten kann. Bei nicht direkt befeuerten Destillierblasen ist das die Regel, damit sich im Destillierraum keine Feuerstelle befindet. Der Ueberhitzer steht dann meist neben dem Heißwasserofen.

Was die Größe des Ueberhitzers anbelangt, so sind genaue Ziffern hier schwer zu geben; der alte Konstrukteur kommt am besten mit Faustregeln und Erfahrungsgrößen aus. Gerade beim Ueber-

hitzerbau kommt es auf einige qm größere Rohroberfläche nicht an und ein etwas größerer Ueberhitzer muß, um die Dampftemperatur von 300 bis 350° zu erreichen, weniger scharf befeuert werden, als ein knapp bemessener. Die Berechnung wäre nach der Leistung der Destillierblase derart durchzuführen, daß man bei Destillieranlagen ohne Vakuum das zwei- bis dreifache Dampfgewicht gegen die destillierte Fettsäure, bei Vakuumanlagen ungefähr die gleiche Dampfmenge vorsieht. Unter Befolgung dieser Regel kommt man z. B. bei einer Vakuumdestillationsanlage von 5000 kg täglicher Leistung auf 200 kg Dampfüberhitzung pro Stunde; wenn also Sattdampf von 8 at, der allerdings vor dem Eintritt in den Ueberhitzer auf ½ at entspannt wird, auf 350° überhitzt werden soll, so sind ihm stündlich etwa 50 000 cal zuzuführen, wozu eine nur ganz geringe Heizfläche nötig wäre. Aus diesem Grunde wohl ist über die Größe der Ueberhitzer auch in den großen Handbüchern der Fett- und Fettsäureindustrie nichts zu finden. Verfasser schlägt vor, die Ueberhitzeranlage für eine Fettsäuredestillation mit der überreichlich dimensionierten Heizfläche von 10 qm vorzusehen, was eine schonende Befeuerung gestattet, andererseits aber so reichlich ist, daß erfahrungsgemäß auch zwei bis drei Destillierblasen, die später eventuell in einem Betriebe erforderlich werden, an den gleichen Ueberhitzer angeschlossen werden können.

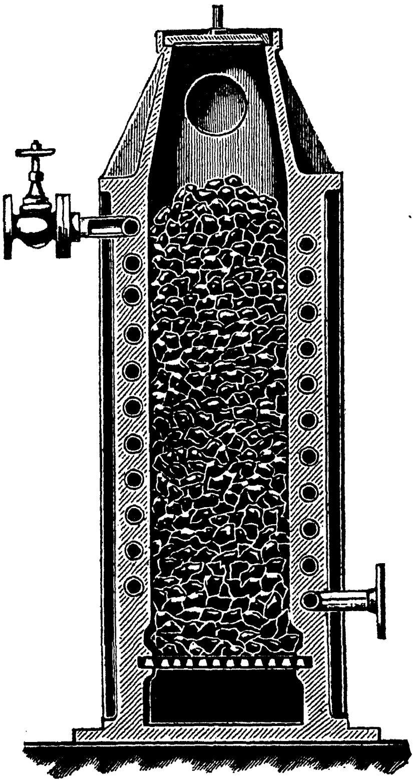


Fig. 81. Dampfüberhitzer aus Gußeisen mit eingegossenen Dampfrohren.

Die Separatoren.

Bei der Destillation von Fettsäuren unter Atmosphärendruck werden in den Kondensatoren sowohl die Fettsäuredämpfe als auch der Wasserdampf niedergeschlagen und fließen gemeinsam in die nach Art der Florentinerflaschen gebauten S e p a r a t o r e n ab. Es sind das zylindrische oder prismatische Gefäße von 500 bis 700 mm

Durchmesser und 1000 bis 1200 mm Höhe. Aus ihnen fließt oben die Fettsäure in Empfangsbehälter ab, während das Wasser durch das bis auf den Boden reichende Tauchrohr durch den Druck der Flüssigkeitssäule zum Abfließen gebracht wird. Die Trennung ist in der Regel vollständig scharf, so daß ein weiteres Abscheiden von Tröpfchen aus dem Kondenswasser nicht erforderlich ist. Selbstverständlich aber wird das Wasser durch die in jeder Fettfabrik vorhandenen Scheidegruben geleitet.

In Stearinfabriken, in denen hauptsächlich gute, hochwertige Fette — Talg und Palmöl — verarbeitet werden, kann der Abfluß der Kühler offen in offene Separatoren geführt werden. Wenn

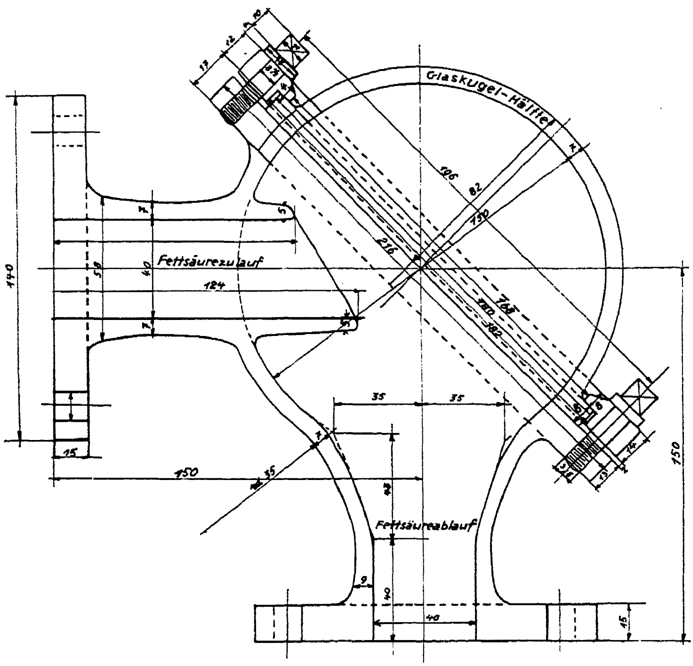


Fig. 82. Schaulaterne für Fettsäuredestillationsanlagen.

minderwertige Fette verarbeitet werden, die bei der Destillation übelriechende und erhebliche Mengen unkondensierbarer Dämpfe liefern, müssen die Separatoren geschlossen sein, in gleicher Weise wie bei Vakuumanlagen, um starke Geruchsbelästigung in dem Destillationsgebäude zu vermeiden. Auch der Abfluß aus den Kühlern in die Separatoren ist geschlossen und erfolgt zur Beobachtung durch eine Schaulaterne, ebenfalls wie bei Vakuumanlagen, von denen verschiedene Systeme im Gebrauche sind.

Die Empfangsbehälter für die Destillatfettsäure bei diesen Anlagen sind in der Regel mit Holzdeckeln versehene verbleite Behälter beliebiger Form, die durch Dampfrohre beheizt werden können.

Gelegentlich werden auch die Empfangsbehälter gleichzeitig zum Nachwaschen der destillierten Fettsäure mit angesäuertem Wasser, wo das zur Entfernung noch anhaftender Gerüche oder zum Befreien von Kupfersalzen erforderlich ist, verwendet; sie haben dann offene Dampfschlangen und müssen zur Ableitung der beim Aufkochen entwickelten Dämpfe mit Dunstabzügen ausgestattet sein.

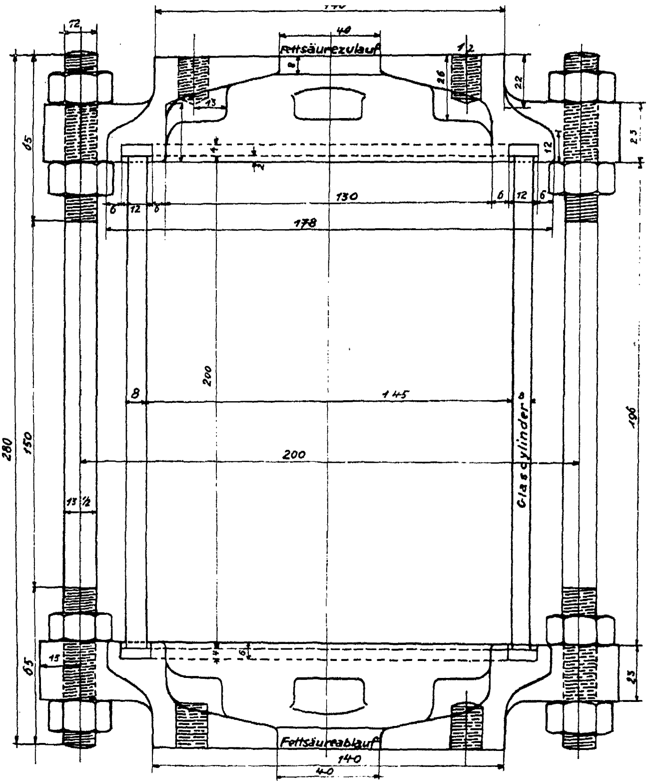


Fig. 83. Schaulaterne für Fettsäuredestillationsanlagen.

Evakuierungsanlagen.

Das wichtigste über die hierher gehörigen Luftpumpen ist bereits in dem Kapitel „Allgemeine Apparatur“ gesagt worden.

Was ihre Dimensionierung anbelangt, so tappen hier auch auf diesem Gebiete sonst recht gut bewanderte Apparatebauanstalten und Praktiker oft im Dunkeln. Man hält sich an Faustregeln und an Erfahrungen, die oft ohne Prüfung auf Verbesserungsfähigkeit vererbt werden, ohne daß man Zweck und Wirkungsweise der Vakuumpumpen für die Fettsäuredestillation bedenkt. Gelegentlich hört man

in dieser Beziehung von besonders wissenschaftlich eingestellten Werbe-Ingenieuren der Maschinenfabriken die kühnsten Berechnungen unter Zugrundelegung von Stundenleistung an Destillat, an verbrauchtem Destillationsdampf und dgl. Es wird dabei selten oder gar nicht bedacht, daß aus der Destillierblase Fettsäuredämpfe und Wasserdämpfe abgetrieben werden. Die Fettsäuredämpfe kondensieren bereits in den an die Blase angeschlossenen Oberflächenkühlern; die Wasserdämpfe werden, soweit sie nicht auch schon gemeinsam mit Fettsäuredämpfen kondensiert sind, in dem Kondensator, der der Vakuumpumpe vorgeschaltet ist, vom Einspritzwasser niedergeschlagen. In den Zylinder der Vakuumpumpe kommen demnach nur mehr die minimalen Wasserdampfmengen, die dem Dampfdruck des Kühlwassers bei der herrschenden Temperatur entsprechen, die etwa vorhandenen unkondensierbaren Gase, die durch Zersetzung der Fettsäure beim Erhitzen gebildet sind, die aber auch schon zum Teil vom direkten Kühlwasser mitgerissen werden und schließlich die Luft, die durch Undichtigkeiten in die Apparatur gelangt, sowie die kleinen Mengen, die aus dem eingeleiteten Wasserdampf und aus dem Kühlwasser des Mischkondensators stammen. Diese Ueberlegung zeigt also, daß, abgesehen von der „falschen Luft", nahezu keine Dämpfe oder Gase durch die Vakuumpumpe zu fördern sind; wenn der Auspuff doch übel riecht, so ist das darauf zurückzuführen, daß Riechstoffe noch in außerordentlicher Verdünnung sich bemerkbar machen.

Von der Dimensionierung und Leistungsfähigkeit der Vakuumpumpe ist es abhängig, wie lange die Evakuierung der Apparatur bei Betriebsbeginn dauert. Eine kleinere Pumpe wird dazu länger brauchen, als eine große; es kann aber in der Praxis völlig gleichgültig sein, ob das 10 Minuten dauert oder eine Stunde, denn vom Anstellen der Pumpe bis zum Destillationsbeginn ist hinreichend Zeit. Es darf aber hier natürlich nicht der gelegentlich von nicht praktisch gebildeten jungen Betriebschemikern gemachte Trugschluß vorkommen, daß man sagt: Die Pumpe leistet der Angabe nach z. B. 150 cbm stündlich; die Gesamtanlage hat einen Rauminhalt von 15 cbm; folglich muß die Apparatur durch die Pumpe in sechs Minuten evakuiert sein. Das Volumen der anfangs in der Apparatur vorhandenen 15 cbm Luft ändert sich selbstverständlich mit dem durch die Pumparbeit sinkenden Druck und auch mit der durch die Beheizung der Blase steigenden Temperatur dauernd.

Wenn das gewollte Vakuum in der Anlage einmal erreicht ist, soll es — theoretisch betrachtet —, für die Pumpe nichts mehr zum Ansaugen geben, und so kann die Vakuumpumpe eigentlich für eine einwandfrei gebaute Anlage niemals zu klein sein. Die Leistungsfähigkeit der zur Aufrechterhaltung des notwendigen Vakuums tatsächlich erforderlichen Vakuumpumpe ist also in erster Linie von der Ausführung der Apparatur in bezug auf ihre Dichtheit abhängig. Eine Apparatebauanstalt, die eine Vakuumpumpe mit besonders bedeutender Leistung in Anschlag bringt, gesteht damit indirekt zu,

daß die Pumpe viel in die Anlage an falscher Stelle eindringende Luft wird zu fördern haben. Rechnerisch wird man diese Luftmenge ungefähr feststellen können, wenn man die einmal evakuierte Anlage gegen die Luftpumpe abgeschlossen stehen läßt und beobachtet, um wieviel der Druck in der Anlage stündlich ansteigt. Daraus läßt sich unter Berücksichtigung der Druckverhältnisse und der Temperatur berechnen, wie viel cbm Außenluft in die Apparatur stündlich eingedrungen sind, und daraus wieder, welches Luftvolumen unter den Betriebsbedingungen die Luftpumpe dauernd zu fördern haben wird. Die Beobachtung der Destillationsanlagen unter Vakuum zur Begutachtung der Dichtheit wird bekanntlich stets nach Beendigung der Montage und bei gelegentlichen Ueberholungen vorgenommen, und man begutachtet den Zustand nach Gutdünken. Selten wird aber bedacht und berechnet, daß diese Luft für die Dimensionierung und Leistung der Vakuumpumpe von Bedeutung ist.

So merkwürdig das vielleicht erscheinen mag, ist es doch Tatsache, daß, für je niedrigeren Druck eine Fettsäuredestillationsanlage vorgesehen ist, — bis zu den modernsten Hochvakuumanlagen — und um so sorgfältiger und dichter sie deshalb in allen Teilen und Verbindungsstellen gearbeitet sein muß, um so nebensächlicher in bezug auf die quantitative Leistung die Bemessung der Vakuumpumpe sein wird; um so höher aber natürlich die Ansprüche an die qualitative Leistung, d. h. in bezug auf die Höhe des erreichbaren Vakuums, am Blindflansch gemessen. Zu groß dimensionierte Vakuumpumpen sind nicht nur zwecklos und unnötig teuer in der Anschaffung, sie bilden auch durch ihren übergroßen Kraftbedarf eine dauernde Belastung des Betriebes. Der Energiebedarf einer Luftpumpe ist abhängig vom Druckunterschied auf den beiden Seiten des Kolbens, von dessen Durchmesser und bei oscillierendem Kolben vom Hub. Wenn also ein Kolben von zu großem Durchmesser mit zu großem Hub zu oft aus einem Vakuum gegen den äußeren Luftdruck unnötigerweise bewegt wird, so wird Energie vergeudet, d. h. in Wärme verwandelt, die ins Kühlwasser geht.

Die Größe des erforderlichen barometrischen Kondensators ist abhängig von der Menge des in ihm niederzuschlagenden Wasserdampfes und von der dazu erforderlichen Kühlwassermenge, die wieder von der Temperatur abhängig ist. Die Größe muß also mit der Menge an Destillationsdampf in Relation gebracht werden. Meist werden diese Kondensatoren viel zu groß gehalten, was übrigens, abgesehen von den etwas höheren Kosten, kein Nachteil ist, denn die erforderliche Kühlwassermenge wird unabhängig von der Größe des Apparates nach der Temperatur des Fallwassers geregelt. Die Leistung der Vakuumpumpe steht bei der Fettsäuredestillation aus den erläuterten Gründen in keinem Verhältnis zur Dimensioniernug des Kondensators. Unangebracht ist aus diesen Gründen auch die Verwendung von Naßluftpumpen in der Fettsäuredestillation, wie sie manchmal vorgeschlagen werden, um die unbequeme 12 m hohe Aufstellung des barometrischen Kondensators zu vermeiden.

Die Vakuumleitung wird einerseits an den Vorlagen, andererseits aber an den oberhalb der Vorlagen angebrachten Verteilungsgefäß angeschlossen, so daß besonders bei der Destillation minderwertiger Fettsäuren mit übelriechenden und unkondensierbaren Gasen diese sofort nach dem Austritt aus dem Hauptkondensator abgesaugt werden, um nicht durch die kälteren Vorlagen zu gehen und dort eventuell noch zu kondensieren oder absorbiert zu werden, wodurch die Qualität der fertigen Fettsäuren leiden könnte.

Bei der Anlage der Vakuumleitung ist darauf zu achten, daß sie an keiner Stelle als Rückflußkühler wirken kann, derart, daß in ihr kondensierte Dämpfe übelriechender und verfärbter Fettsäure in das Verteilungsgefäß oder in die Vorlagen zurückgelangen. Die Vakuumleitung soll deshalb sobald als möglich Gefälle nach einem Vakuumsammelgefäß erhalten, das dann mit dem barometrischen Kondensator der Luftpumpe in Verbindung steht. In diesem Vakuumsammelgefäß, das zwecks Entleerung während des Betriebes am besten zweiteilig vorgesehen wird, sammeln sich die genannten Kondensate der Vakuumleitungen. Schmiedeeiserne Vakuumleitungen werden von den Dämpfen niedriger Fettsäuren bald zerstört; man verwendet deshalb kupferne oder gußeiserne, soweit noch Rückfluß der Kondensate in die destillierte Fettsäure möglich ist, nur Aluminiumrohre.

Vorlagen und Sammelgefäße.

Als Vorlagen für die Vakuumbetriebe benutzt man gewöhnlich liegende zylindrische Gefäße aus Aluminium, die mit Mannloch oder einem abnehmbaren Boden, mit Heizschlangen, Schaugläsern und Probierhähnen versehen sind. Bei der Berechnung der Wandstärken soll nicht zu sparsam vorgegangen werden, da es sonst leicht zu einem Eindrücken beim Evakuieren kommt. Die Vorlagen sind vorteilhaft auch an die Druckluftleitung angeschlossen, damit die Entleerung nach beliebigen Stellen der Fabrik erfolgen kann. Die Größe der Vorlagen hängt natürlich von der Tagesleistung ab und man wird so dimensionieren, daß mindestens eine 24stündige Chargenmenge in den — gewöhnlich drei — Vorlagen Raum hat; die eine davon, die kleiner sein kann als die anderen, bleibt vorteilhaft für Vorlauf, Nachlauf und etwa zeitweilig dunkler laufende Anteile der Destillatfettsäure bestimmt. Wenn aus Ersparungsrücksichten anstatt dreier nur zwei verwendet werden, sollen sie entsprechend größer gehalten sein.

Anstatt solcher aus Aluminium können auch kupferne oder alumetierte Verwendung finden; homogen verbleite, gußeiserne Vorlagen, wie sie gelegentlich empfohlen werden, sind unzweckmäßig, weil zu schwer und zu teuer.

Das Pechsammelgefäß ist bei der Destillation unter Vakuum ein geschlossener, zylindrischer Behälter aus Schmiedeeisen, der an die Vakuumleitung angeschlossen werden kann. Zum Ent-

leeren befindet sich an der tiefsten Stelle ein Ablaßstutzen, aus welchem das bis auf 80 bis 100° abgekühlte Pech abgefüllt wird, selbstverständlich bei geöffnetem Lufthahn des Gefäßes. Die Verbindungsleitung für das Pech von der Destillierblase zum Pechsammelgefäß soll mindestens 100 mm weit sein und möglichst starkes Gefälle haben. Sie soll an den Krümmern verflanschte Stutzen besitzen, so daß bei gelegentlichen Verstopfungen, die weniger durch Einfrieren, als bei klumpigem oder gummiartigem Pech vorkommen, durchgestoßen werden kann, da sonst das Abmontieren der ganzen Pechleitung sehr unbequem wäre. Die Abflußleitung aus dem Pechsammelgefäß bis an den Abfüllhahn soll mit einem Dampfmantel umgeben sein, denn hier kann ein Festwerden des Pechs leichter eintreten.

Armaturen und Meßeinrichtungen an Fettsäuredestillationsanlagen.

Als Material für die Armaturen sollen aus den früher erwähnten Gründen nur zinkfreie Bronze oder V2A-Stahl Verwendung finden, für die Heißdampfventile nur Ausführungen mit Nickelsitz.

Bei der Neueinrichtung von Destillationsanlagen sollten Kontroll- und Meßeinrichtungen in möglichst reichem Maße verwendet werden. Man bemerkt zwar oft, daß nach längerer Betriebsdauer anfangs verwendete derartige Apparate nach und nach aus dem einen oder anderen Grunde außer Betrieb kommen, daß aber der Betrieb der Anlage dadurch gar nicht gestört wird. Häufig wird daraus geschlossen, daß solche Vorsichtsmaßregeln übertrieben seien und daß die liefernde Apparatebauanstalt oder der Konstrukteur dem Unternehmer unnötige Kosten verursacht hätten. Es ist aber zu bedenken, daß die Inbetriebsetzung und die erste Betriebszeit der Anlage nur unter Beobachtung aller Vorsichts- und Kontrollmaßnahmen erfolgen soll, daß insbesondere das Bedienungspersonal Arbeitsweise, Leistungen und Eigenart der betreffenden Anlage erst kennen lernen muß und das ist eben nur durch Beobachtung an Meß- und Kontrollapparaten während der ersten Betriebszeit möglich.

Als krasses Beispiel kann der Niveauanzeiger dienen, der in den verschiedensten Konstruktionen stets zu Anfang verwendet, aber wenn er nach einiger Zeit unbrauchbar geworden ist — und das ist fast immer der Fall — fast niemals erneuert wird. Das Bedienungspersonal hat sich eben schon an die Füllhöhe und an die Veränderung des Niveaus in der Blase gewöhnt, beurteilt sie nach den Füllgefäßen und nach der Zeitdauer. Jedem alten Praktiker ist bekannt, daß manche Destilliermeister jahrelang selbst ohne Thermometer arbeiten bzw. ein zerbrochenes Thermometer nicht wieder in Stand setzen lassen und daß sie die Temperaturen auch nur nach der Menge und Qualität des Destillatablaufs beurteilen. Ja selbst Vakuummeter werden gerade bei der Fettsäuredestillation oft nicht wieder instand gesetzt, wenn sie einmal defekt geworden oder verstopft sind. Daß gewiegte Destillateure die erforderliche Dampfmenge nach der Umdrehungszahl der Dampfeinlaßventile bemessen, ist etwas Altes, fast Unerklärliches, wird aber doch in den meisten

Fällen richtig gehandhabt. Man bedenke, daß bei der Destillationsanlage unter Atmosphärendruck eine nachherige Messung des Dampfes als Kondenswasser noch möglich ist, bei Vakuumanlagen jedoch nicht der geringste Anhaltspunkt für die Menge des Destillationsdampfes gegeben ist, es sei denn, daß man einen Dampfmesser einbaut.

Derart gefühlsmäßiges Arbeiten können sich aber nur alte Praktiker erlauben und in der Regel auch nur bei der Bedienung ihnen bekannter Apparaturen und stets gleichartigen Rohstoffen.

Im allgemeinen sollen an Kontroll-, Meß-, Beobachtungs- und Probenehmerapparaturen bei Fettsäuredestillationen anfangs vorhanden sein:

Wenn irgend möglich an der Dampfleitung ein Dampfmesser, der natürlich nicht hinter, sondern vor dem Ueberhitzer angebracht werden muß und so die Menge des Destillationsdampfes angibt; wenn einmal eingestellt, wird man aus den Ventilstellungen auch stets wieder die richtige Dampfmenge dosieren können. Vorteilhaft kann ein transportabler Dampfmesser, dessen Besitz für jede Fabrik nur zu empfehlen ist, Verwendung finden, der dann gelegentlich zu Kontrollzwecken nebenschlußartig in die Fettsäuredestillation eingebaut wird.

Weiter ist vor dem Eintritt des Destillationsdampfes in die Blase ein Thermometer erforderlich und vor dem Einlaßventil eine ins Freie führende Ableitung für den überhitzten Dampf, durch die vor dem Einlassen des überhitzten Dampfes in die Destillierblase die Leitung zur Entfernung des Kondenswassers ausgeblasen wird; größere Schüsse von Kondenswasser können nämlich in der heißen Destillationsblase zu unangenehmen Knallen und Spritzen Anlaß geben. Ebenso soll diese Leitung geöffnet werden, wenn der Dampfeintritt in die Destillierblase geschlossen wird, damit Ueberdruck und Stagnieren des Dampfes in dem Ueberhitzer vermieden werden.

Der Zulauf der Fettsäure in die Destillierblase erfolgt vorteilhaft ebenfalls durch eine Schaulaterne, weil es insbesondere bei kontinuierlichem Nachziehen günstig ist, den Zulauf beobachten und entsprechend dem Ablauf des Destillats regulieren zu können. Von dem Niveauanzeiger hat sich am besten die Bauart, ähnlich der in Fig. 83 dargestellten, bewährt, obwohl sich auch hier der Führungsstab gelegentlich festklammern kann, wenn die Führung nicht ganz besonders konstruiert ist.

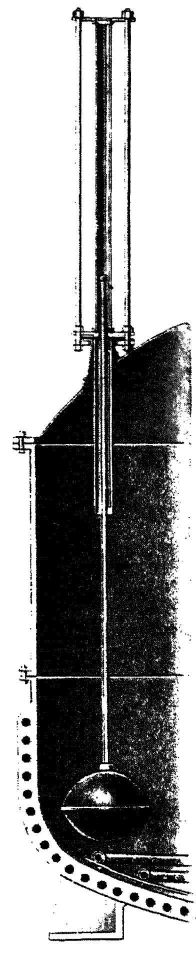


Fig. 84. Niveauanzeiger für Destillierblasen. (Möller & Schulze A.-G., Magdeburg.)

Zur Temperaturmessung in der Blase sind vorsorglicherweise zwei in Tauchrohren befindliche Thermometer zu verwenden, weil bei hohen Temperaturen leicht eine größere Ungenauigkeit eines Thermometers vorkommen kann. Sehr zweckmäßig ist es, das eine der Thermometer als Registrierinstrument auszugestalten. Die Thermometer sollen nicht direkt ins Blaseninnere tauchen, auch nicht, wenn sie mit Aluminium- oder Kupfermantel versehen sind, sondern sollen in dem mit Zylinderöl gefüllten Tauchrohr stecken.

Ein auf der Destillierblase befindliches Manometer ist nicht auf den Blasendeckel zu montieren, weil es da durch Spritzen der Fettsäure, die dann erstarrt, leicht verstopft werden kann. Dies wird vermieden, wenn das Manometer auf dem obersten Teil des Helms angebracht ist; es soll natürlich so groß sein, daß der Bedienungsmann von seinem Standorte aus die Zeigerstellung beobachten kann.

Das Anbringen von Sicherheitsventilen auf Destillierblasen wird von manchen Gewerbeaufsichtsbehörden vorgeschrieben. Ueber die Zweckmäßigkeit dieser Vorschrift kann man verschiedener Meinung sein, denn es ist gewiß nicht ganz ausgeschlossen, daß gelegentlich durch unachtsames Kühlen ein Verstopfen des Destillatablaufs vorkommen mag. Das Sicherheitsventil muß ganz besonders leicht funktionieren, damit es schon bei geringstem Ueberdruck abbläst, und soll nicht in den Arbeitsraum, sondern durch ein Rohr ins Freie münden, damit im Falle des Abblasens keine Fettsäuredämpfe in den Arbeitsraum gelangen und den Aufenthalt daselbst unmöglich machen. Gelegentlich wird empfohlen, das Sicherheitsventil auf ein bis an den Blasenboden reichendes Tauchrohr setzen, damit nicht Fettsäuredämpfe, sondern flüssige Fettsäure durch den Ueberdruck nach außen gelangen.

Damit bei einem möglicherweise in der Destillierblase entstehenden Ueberdruck nicht Fettsäure durch die Dampfleitung in den Ueberhitzer gelangen kann, ist in diese Dampfleitung ein Rückschlagventil eingesetzt.

Ob derartige Vorsichtsmaßregeln sich notfalls bewähren, kann Verfasser aus eigener Erfahrung nicht beurteilen, denn Schauermären über Unglücksfälle durch Ueberdruck in der Destillierblase sind ihm trotz 25jähriger Praxis in einer ganzen Reihe von Fettsäuredestillationsbetrieben nur aus Büchern bekannt.

Unbedingt ratsam ist bei Vakuumanlagen auch ein Probenehmer für die ablaufende Fettsäure, der zwischen dem Kühler und den Vorlagen angebracht ist. Der Probenehmer muß für die Probenahme unter Vakuum eingerichtet sein und dient dazu, die Qualität der Destillatfettsäuren, insbesondere den beginnenden Nachlauf festzustellen. Erfahrene Destillateure verzichten aber oft auch auf diese Kontrolle und beurteilen alle Eigenschaften der Fettsäure nach ihrem Aussehen und ihrer Menge im Schauglas, das zwischen Kühlerablauf und Empfangsgefäß angebracht ist und ein dauerndes Beobachten des Destillationsablaufes gestattet.

Eine Schwierigkeit bietet die Probenahme von Pech gegen Ende der Destillation bzw. die Einrichtung der Probenehmer für diesen Zweck. In der Stearinindustrie, wo zuerst auf dünnen Teer gearbeitet wird, verzichtet man in diesem Falle auf Probenahme und ersieht die Beendigung des Arbeitsganges aus der Qualität des Destillats. Bei der Destillation auf hartes Pech aber und besonders bei der Destillation minderer Fettsäuren, wie sie für Stearinfabrikation weniger oder gar nicht in Frage kommen, von Raffinationsfettsäuren, Tranfettsäuren oder ähnlichen, ist man auf Probenahme angewiesen, um den richtigen Augenblick des Ablassens für den Destillationsrückstand zu erkennen und nicht plötzlich eine gummiartige oder feste Masse in der Blase zu haben. In vielen Fällen hilft man sich derart, daß man durch das Pechsammelgefäß eine gewisse Menge Pech abläßt und dessen Qualität prüft. Hierzu ist oft eine taschenspielerartige Geschicklichkeit des betreffenden Arbeiters nötig, damit die entnommene Menge hinreichend ist und nicht durch eventuell mit im Pechsammelgefäß festgesetzten Resten vermischt wird, damit aber andererseits nicht zu große Mengen als Probe entnommen werden. Es ist außerdem ein sehr rasches Arbeiten erforderlich, weil es sich oft, besonders bei pflanzlichen Abfallfetten, um Minuten handeln kann, in denen ein Erstarren des Pechs zu Gummi bereits eintritt.

Eine Probenahme des Pechs ist auch möglich, wenn neben dem Entleerungsventil — allerdings nur bei nicht direkt befeuerten Blasen — dicht an die Blasenwandung ein Hahn mit nicht durchgehender Kükenbohrung angesetzt ist. Die Bohrung füllt sich, wenn sie nach der Blase gerichtet ist, mit dem Destillationsrückstand und entleert ihn beim Umdrehen; durch Wiederholung dieses Handgriffes lassen sich kleine Proben entnehmen, wenn auch manchmal die Vorrichtung nicht funktioniert, entweder weil das Pech erstarrt oder weil der Hahn sich nicht drehen läßt.

Die sicherste und schnellste Probenahme ist deshalb nach eigener Erfahrung immer noch die, daß auf dem Blasendeckel möglichst nahe zur Mitte ein Hahn von ca. 20 mm Durchmesser angebracht ist, der zur Probenahme geöffnet werden kann, während ein dünnes Gasrohr stechheberartig durch den Hahn in die Blase bis auf den Boden geführt wird; beim Zurückziehen des Rohres bleibt an dem unteren Ende eine kleine Menge Pech zurück, die dem gewiegten Arbeiter hinreichend Aufschluß über den Zustand des Destillationsrückstandes bietet. Flinkes Arbeiten ist natürlich Haupterfordernis.

Temperaturmessungen an den Kühlern sind nicht erforderlich, und man richtet die Kühlertemperatur bzw. den Wasserverbrauch nach der Temperatur der ablaufenden Destillatfettsäure, und nur wenn zwei oder mehrere Kondensatoren vorhanden sind, mag man zu Kontrollzwecken die Temperatur der aus einem Kondensator in den anderen übergehenden Brüden messen, um durch stärkere Kühlung des einen oder anderen die betreffende Fraktion vergrößern oder verringern zu können.

b) Das Arbeiten mit der Destillationsapparatur.

Wie bereits bei der Beschreibung der verschiedenen Destillierapparate ausgeführt ist (S. 172), kann der Destillationsvorgang chargenweise oder intermittierend oder teilweise oder völlig kontinuierlich gestaltet werden. Bei der ersten Arbeitsart wird jede Blasenfüllung für sich zu Ende gearbeitet; bei der zweiten wird, nachdem das Niveau in der Blase auf etwa ein Drittel bis die Hälfte gesunken ist, nachgezogen und die normale Füllhöhe wieder erreicht; bei der dritten wird während des Destillationsvorganges der Zulauf soweit geöffnet, daß das Niveau in der Blase solange erhalten bleibt, bis das Destillat schlechter zu werden beginnt, worauf dann der Blaseninhalt zu Ende destilliert wird. Können die bisher beschriebenen Destillationsformen in den altüblichen Destillierblasen durchgeführt werden, so bedingt die vierte Art, die vollkontinuierliche, besonders konstruierte Einrichtungen.

Jede nicht chargenweise zu Ende geführte Destillation erfordert eine genaue Kenntnis der zu destillierenden Fettsäure oder genaue Beobachtung des Arbeitsganges, damit der Zeitpunkt, bei welchem der Zulauf abgestellt und das Abdestillieren begonnen werden kann, richtig erkannt wird; es wäre sonst möglich, daß sich zuviel Neutralfett, Oxyfettsäuren oder Unverseifbares in der Destillierblase sammelt, die dann bei der Destillation Zersetzungsprodukte ergeben, welche mit der Hauptmenge der Fettsäure vermischt, diese verschlechtern, oder getrennt aufgefangen, ein ganz minderwertiges Destillat ergeben würden.

Nachstehend sei der Arbeitsgang einer Großraumdestillieranlage beschrieben:

Zur Destillation wird die im Vorwärmegefäß völlig vom Wasser befreite und auf ca. 110 bis 120° C vorgewärmte Fettsäure in die schwach angeheizte Destillierblase eingezogen und gleichzeitig diese, sowohl bei direkter Befeuerung wie bei indirekter Beheizung, möglichst intensiv erhitzt, bei Vakuumanlagen unter gleichzeitiger Evakuierung. Zugleich wird der Dampfüberhitzer befeuert und durch das S. 203 beschriebene Ausblaserohr Dampf ausgeblasen. Hat der überhitzte Dampf eine Temperatur von ca. 300° am Blaseneintritt erreicht, so wird auf das Dampfeintrittsrohr umgeschaltet und vorsichtig Dampf in die Destillationsblase eingeleitet. Die Blasentemperatur steigt nun ziemlich rasch, nicht nur wegen der durch den überhitzten Dampf zugeführten Wärme, die ihrem Kalorienwert nach recht gering ist, sondern vor allem, weil durch die Dampfbewegung ein inniges Durchmischen und ein besserer Wärmeaustausch stattfindet.

Bei einem Druck von 100—150 mm fängt bei etwa 220° die Destillation der leichtest übergehenden Fettsäuren an, die anfangs als sogenannter Vorlauf gesondert aufgefangen und in den Retourgang gegeben werden. Durch die Probenehmer im Ablauf überzeugt man sich von der Qualität der Fettsäuren, die bei Beginn der flotten Destillation möglichst hell und nahezu geruchlos sein sollen. Je nach

Art der Fettsäuren, nach dem herrschenden Druck und nach der Wasserdampfmenge steigt die Temperatur jetzt auf 250 bis 290° und wird in dieser Höhe gehalten; der einströmende Dampf hat jetzt eine Temperatur von 320 bis 340°.

Auch die Menge des Destillats wird durch die Beheizung und durch die Menge des direkten Dampfes beeinflußt, doch ist Vorsorge zu treffen, daß die Temperatur nicht zu hoch steigt, weil bei zu starkem Destillieren Fettsäuren mechanisch mitgerissen werden, was sich sofort an der Verfärbung des Destillats kenntlich macht. Der praktische Destillateur reguliert, wie bereits erwähnt, den Gang der Destillation durch die Dampfzufuhr ganz empirisch, weil die Dampfmengenmessung eine besondere Ausnahme bildet.

Bei der chargenweisen Destillation arbeitet man soweit, bis die Destillatfettsäuren weicher werden und ihre Farbe verändern, woran man das Ansteigen des Gehalts an Kohlenwasserstoffen erkennt. Die Temperatur in der Blase wird durch Drosselung der Feuerung heruntergesetzt, das Pech abgelassen, während die Pechvorlage bei Vakuumapparaten ebenfalls evakuiert wird. Wenn unter Vakuum Teer abgelassen werden soll, so muß die vom Pechsammelgefäß gehende Vakuumleitung durch ein Zwischengefäß geleitet werden, das die Fettsäuredämpfe, die sich beim Pechablassen besonders reichlich entwickeln, zurückhält; sie würden sonst bis in den Kondensator eingezogen werden und durch Erstarren im kalten Wasser Verstopfungen im Fallwasserrohr veranlassen können. Dieses Zwischengefäß ist auch nötig, weil gelegentlich das Pech beim Ablassen stark schäumt und aus dem Sammelgefäß in die Vakuumleitung steigen kann. Es wird deshalb auch häufig das Pechablassen nicht unter Vakuum vorgenommen, sondern der Entlüftungshahn des Pechsammelgefäßes geöffnet und während des Ablassens Luft in die Destillierblase gelassen. Nur wenn infolge der Eigenart des Pechs Schwierigkeiten beim Ablassen entstehen, empfiehlt es sich, das Pechsammelgefäß teilweise zu evakuieren, um so den äußeren Ueberdruck in der Destillierblase zum Abdrücken des Destillationsrückstandes zu benutzen.

Wenn in der Destillationsanlage nicht auf dünnen Teer destilliert wurde, sondern in einem Arbeitsgang bis auf Pech, oder wenn der nachgespaltene Teer auf Pech ausdestilliert wird, so wird die Destillation weiter getrieben als eben beschrieben, und die letzten Teile des Destillates, der Nachlauf, der reich an Unverseifbarem und mißfarbig ist, wird der Redestillation unterworfen. Der Zustand des Pechs wird durch Probenahme beobachtet. Der Entleerungsvorgang ist derselbe.

Bei der intermittierenden Destillation, d. h. wenn nach Abdestillieren eines bestimmten Teiles die Blasenfüllung ergänzt wird, wird durch die Nachfüllung die Temperatur etwas sinken, was aber durch entsprechend forcierte Feuerung zur richtigen Zeit fast ausgeglichen werden kann, und es wird unmittelbar nach der Nachfüllung die Fettsäure durch den beigemischten Vorlauf et-

was in der Farbe und Konsistenz verändert; die Menge dieses Vorlaufes ist jedoch so gering, daß sie meist nicht gesondert aufgefangen wird, sondern zur gesamten Masse der Fettsäuren kommt, da sie diese nicht merkbar beeinflußt.

Eine gleichmäßige Qualität erreicht man durch kontinuierliches Zulassen von Rohfettsäure während der Destillation und kann so Chargendauern — je nach der Qualität der verarbeiteten Fettsäuren — von 48 bis ungefähr 72 Stunden erzielen.

Durch entsprechendes Umstellen der Drei- oder Vierwegehähne, die den Ablauf aus den Kühlern in die vorhandenen zwei oder drei Vorlagen leiten, kann man den Vor- und Nachlauf oder zeitweise veränderte Destillate, sei es beim Nachfüllen, sei es durch zufälliges Ueberschäumen oder dgl., in verschiedene Vorlagen bringen, so daß den Bedürfnissen entsprechend das Destillat in einer möglichst guten und einer minderen Qualität oder in einer aus allen Fraktionen zusammengestellten Mischqualität erzeugt wird.

Wenn die Destillatfettsäure zur Erhöhung der Qualität, wie das für die Seifen- und andere Industrien bei ganz minderwertigem Ausgangsmaterial gelegentlich geschieht, doppelt destilliert wird, so wird beim ersten Destillationsgang das gesamte Destillat mit Vor- und Nachlauf gemeinsam aufgefangen, weil die erforderliche weitere Veredelung bei der zweiten Destillation stattfindet.

c) Neuere Destillationsverfahren.

Bei der Besprechung der Gewinnung der Fettsäuren durch Raffination der Neutralfette im Wege der Destillation ist eine Reihe neuerer Verfahren besprochen worden, die wohl nicht von grundlegend neuen Gesichtspunkten ausgehen, aber doch in der technischen Anwendung neue Wege weisen. Zu erwähnen sind hier die Patente von Wecker,[1]) der Metallbank,[2]) Sigmond,[3]) Lever Brs.[4]) usw.

Der Hauptzweck der erwähnten Patente liegt allerdings in der Entfernung der Fettsäuren aus den Neutralfetten unter Gewinnung dieser Fettsäuren als Nebenprodukte.[5])

Die Destillation der Fettsäuren ist an sich derselbe Vorgang der Trennung von Neutralfetten und Fettsäuren, jedoch mit dem ausgesprochenen Zweck der Gewinnung der letzteren, wobei schon im Ausgangsmaterial, den technischen Fettsäuren, das Verhältnis von Säure zu Neutralfett umgekehrt ist und auch dem technischen Charakter entsprechend zum Neutralfett auch unverseifbare nicht flüchtige Stoffe und dgl. gerechnet werden.

Dem D.R.P. 379 332 von E. Wecker vom 21. 3. 1923 wird von der jetzigen Besitzerin der zum Konzern I. G. Farbenindustrie gehörigen Veredelungsgesellschaft für Oele und Fette m. b. H. in

[1]) D.R.P. 397 332. [2]) D.R.P. 369 721. [3]) D.R.P. 410 170. [4]) Brit.P. 224 928.
[5]) Siehe auch Seite 139.

Frankfurt a. M. ein so bedeutender Wert beigemessen und es wird mit einem Kapitalaufwand, wie ihn eben nur dieser Konzern zu stellen in der Lage ist, das Verfahren propagiert, daß es berechtigt erscheint, diese Patentschrift, auf welche die Aufmerksamkeit aller interessierten Kreise mit größter Intensität gelenkt wird, im Wortlaut wiederzugeben:

Dr. Ernst Wecker in Heilbronn a. N.

Verfahren zur Abtrennung flüchtiger Stoffe von schwerer- oder nichtflüchtigen.

Die vorliegende Erfindung hat ein Verfahren zur Abtrennung flüchtiger Stoffe von schwerer- oder nichtflüchtigen zum Gegenstand. Mit Hilfe des Verfahrens können z. B. Fettsäuren aus den gespalteten Neutralfetten der Seifenindustrie sowie solche aus den Soapstockfettsäuren des Handels, ferner Fettsäuren aus Tranen sowie Fettsäuren aus Speiseölen und Speisefetten entfernt werden. Ferner kann das Verfahren z. B. zum Abtrennen von Harzölen aus Harzen, flüchtigen Stoffen aus Braunkohle- und Steinkohleteeren, Rohpetroleum und anderen dienen.

Man hat bereits vorgeschlagen, z. B. die Neutralfette zwecks Entfernung der Fettsäuren bei hoher Temperatur mit einem indifferenten permanenten Gase, insbesondere mit Wasserstoff zu behandeln und dabei dem durchgeleiteten Gasstrom solche Geschwindigkeit zu geben, daß die Abtreibung der Fettsäuren ohne Anwendung eines Vakuums erfolgt. Man hat ferner vorgeschlagen, durch die entwässerten Fettstoffe überhitzten Wasserdampf unter Anwendung niederen Druckes zu leiten, wodurch angeblich eine Herabsetzung der Destillationstemperatur der Fettsäuren auf 90 bis 150° C erzielt wird. Im Rahmen dieses Verfahrens sollen auch an Stelle des überhitzten Dampfes indifferente Gase, wie z. B. Wasserstoff oder auch gewöhnlicher Wasserdampf, von 100° C bei genügender Erhitzung des behandelten Fettes Verwendung finden können.

Ein Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß zur vollständigen Entfernung der Fettsäuren eine beträchtlich lange, oft stundenlange Behandlung erforderlich ist und daß die letzten Teile der Fettsäuren sich immer nur unter gleichzeitigem Verlust von Neutralfett bzw. unter Zersetzungs- oder Polymerisationserscheinungen, Vertiefung des Farbtons und anderen auf Schädigung des Fettes hindeutenden Begleiterscheinungen beseitigen lassen. Bei der Fettsäuredestillation z. B. darf deshalb der Neutralfettgehalt des Fettgemisches 12% nicht übersteigen.

Nach der vorliegenden Erfindung werden diese Nachteile vermieden und bei beliebig hohem Gehalt an Fettsäuren eine restlose Entfernung derselben unter Vermeidung aller schädlichen Nebenwirkungen auf das Fett dadurch erzielt, daß in das unter niedrigem Druck auf hohe Temperatur zweckmäßig auf 250 bis 280° C, bei leichtflüchtigen Fettsäuren zweckmäßig z. B. auf 220 bis 250° C erhitzte Oel Flüssigkeiten, wie Wasser, Benzol, Toluol, Alkohol usw., in möglichst feiner, zweckmäßig nebelartiger Verteilung eingeleitet oder eingeblasen werden, wobei gegebenenfalls als Transportmittel neutrale Gase, z. B. CO_2, N_2, oder Gemische solcher oder überhitzter Dampf oder auch trockener Sattdampf dienen können. Die eingespritzten Flüssigkeitsteilchen kommen in dem hocherhitzten Oel augenblicklich zur heftigen Expansion, indem das Oel auf die fein verteilten Flüssig-

keitstropfen gewissermaßen als Verdampfer und gleichzeitig als Ueberhitzer für den gebildeten Dampf wirkt. Die Folge dieser heftigen und explosionsartigen Verdampfung der Flüssigkeit innerhalb des Oeles ist ein augenblickliches Austreiben und Ueberdestillieren der Fettsäuren. Die in Form eines dichten Nebels abziehenden Fettsäuren haben eine Temperatur von 120 bis 150°. Die beschriebene Wirkung wird gefördert und beschleunigt durch Anwendung eines möglichst weitgetriebenen Vakuums von z. B. 30 bis 40 mm Quecksilbersäure.

Es gelingt mit dem neuen Verfahren, die Fettsäuren restlos und in viel kürzerer Zeit zu entfernen, als es z. B. mit Hilfe einer Behandlung mit Gasen oder überhitztem Wasserdampf möglich ist. Der Vorgang der Entsäurung spielt sich nach vorliegendem Verfahren in den der Einwirkung der eingespritzten Flüssigkeit ausgesetzten Teilchen momentan in der ganzen angewandten Oelmasse dementsprechend in wenigen Minuten ab, so daß bereits nach etwa 5 bis 10 Minuten dauernder Behandlung ein praktisch fettsäurefreies Produkt erzielt wird, während mit dem bisherigen Verfahren bei einer Behandlungsdauer von 60 bis 90 Minuten nicht annähernd dasselbe Ergebnis sich erreichen läßt. Die nach dem vorliegenden Verfahren behandelten Oele und Fette zeigen ferner keinerlei schädliche Nebenwirkungen, z. B. leiden sie nicht in der Farbe, auch treten keinerlei Polymerisationserscheinungen sowie kein Akroleingeruch auf, der auf etwaige Zersetzungsvorgänge hindeuten könnte. Das vorliegende Verfahren ist ferner auf Oele beliebigen Fettsäuregehaltes anwendbar, so daß sich Oele mit etwa 5% freier Fettsäure ebenso leicht und vollständig entsäuren lassen wie Oele mit einem Gehalt von 50 oder mehr Prozent an freier Fettsäure. Der Säuregehalt des nach dem vorliegenden Verfahren behandelten Oeles beträgt zunächst zwischen 0,1 und 0,3% freier Fettsäure, was einer praktisch quantitativen Entsäurung entspricht. Dieses Ergebnis wie überhaupt die Möglichkeit wirksamer Entsäurung durch Einspritzen von Flüssigkeiten ist überraschend, da bekanntlich z. B. die Fettspaltung der Seifenindustrie unter anderem durch Erhitzen von Neutralfett mit Wasser erreicht wird. Bei dem vorliegenden Verfahren ist also die Wirkung des fein verteilten Wassers auf das hocherhitzte Oel unter Anwendung des Vakuums eine ganz andere.

Zum Einblasen des Wassers oder Flüssigkeitsnebels kann man indifferente Gase, wie Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff oder auch Gemische solcher Gase, z. B. ein Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff, wie es aus den von Sauerstoff befreiten Abgasen von Kesselfeuerungen und dgl. Anlagen erhalten wird, benutzen. Ferner kann auch überhitzter Dampf mit Vorteil als Träger des Flüssigkeitsnebels verwandt werden. Besonders wirkungsvoll ist auch die Verwendung von nassem Sattdampf bzw. von mit Wasserstaub oder Flüssigkeitsbläschen oder Nebel beladenem Dampf von höherer Temperatur, zweckmäßig z. B. mit Temperaturen von 100 bis 180°, und dem entsprechenden Druck angewandt bzw. ein Gemisch von überhitztem Dampf und Sattdampf oder überhitztem Dampf, Sattdampf und Flüssigkeitsstaub, das z. B. in bekannter Weise durch Einspritzen von kaltem oder vorgewärmtem Wasser in überhitztem Dampf von hoher Spannung erzeugt werden kann. In solchem Falle können, wie neuere Untersuchungen ergeben haben, die Formen des überhitzten Dampfes und des Sattdampfes kurze Zeit nebeneinander bestehen. Es ist also bei dieser Ausführungsform des Verfahrens Sorge dafür zu tragen, daß das Gemisch von überhitztem Dampf und nassem Sattdampf oder von überhitztem Dampf, Sattdampf und Wasser bzw. Flüssigkeitsnebel unmittelbar nach oder während seiner Entstehung in das hocherhitzte Gut eingeblasen wird.

Ausführungsbeispiele:

1. In einem heizbaren, vakuumdichten Behälter oder in mehreren derartigen hintereinandergeschalteten Behältern wurden insgesamt 2 kg eines Erdnußöles von 13% Fettsäuregehalt auf 280° C erhitzt und auf dieser Temperatur gehalten. Hierauf wurde unter gleichzeitiger Erzeugung eines Vakuums von etwa 30 mm Quecksilbersäule durch eine Anzahl geeignet gestalteter, in die einzelnen Gefäße mündender Düsen ein Strom von in Kohlensäure suspendiertem Wasserstaub zweckmäßig im vorgewärmten Zustande eingeleitet. Die in dichten Nebeln entweichenden Fettsäurebrüden wurden in einem Kondensator aufgefangen. Nach einer Behandlung von etwa 5 bis 8 Minuten Dauer betrug der Fettsäuregehalt des Oeles noch 0,2% freie Fettsäure.

Bei zweckmäßiger Regelung des Oelzu- und -abflusses konnte man einen kontinuierlichen Oelstrom durch den Apparat leiten, der an der Austrittsstelle beständig den erwähnten Fettsäuregehalt von 0,2% zeigte.

2. Kokosfett mit einem Fettsäuregehalt von 7% wurde entsprechend Beispiel 1 auf 250° C erhitzt und mit einer Mischung von Wasserstaub von etwa 100° und überhitztem Dampf von 150° und 2½ at Druck behandelt, die kurz vor der Eintrittsstelle des Gemischs hergestellt war. Die Entsäuerung des Fettes vollzog sich bereits in etwa 3 Minuten vollständig, so daß ihr Gehalt an Fettsäure unter 0,1% gesunken war.

3. Sesamöl von 5% Fettsäure wurde wie in Beispiel 1 auf 270° erhitzt und hierauf mit nassem Sattdampf von 130° bzw. mit einem Gemisch von gewöhnlichem trocknen Sattdampf mit Wasserstaub während 8 bis 10 Minuten behandelt. Nach dieser Zeit betrug der Fettsäuregehalt noch etwa 3%.

4. Leinsamenöl von 5% Fettsäure wurde auf 270 bis 280° erhitzt und hierauf mit Alkoholdämpfen bzw. einem Gemisch von Alkoholdämpfen und neutralen Gasen 30 bis 40 Minuten behandelt. Nach dieser Zeit betrug der Gehalt an freier Fettsäure noch etwa 0,8 bis 0,9%. Ein besonderer Vorzug des vorstehend beschriebenen Verfahrens liegt außer seiner Anwendbarkeit für Ausgangsstoffe beliebigen Fettsäuregehalts bzw. beliebigen Gehalts an anderen zu entfernenden flüchtigen Bestandteilen und außer der erzielten Beschleunigung der Wirkung darin, daß man die zu reinigenden oder zu trocknenden Gemische in kontinuierlichem Strome durch den Apparat leiten und behandeln kann.

Um eine möglichst weitgehende und schnelle Reinigungs- oder Trennungswirkung zu erzielen, ist es zweckmäßig, die Abmessungen bzw. die Kapazität der Elemente der Apparatur, insbesondere der Mischgefäße oder Reaktionsbehälter, nicht zu groß zu wählen.

Eine besonders vorteilhafte Wirkung des vorliegenden Verfahrens besteht darin, daß z. B. bei gewissen Speiseölen, wie Sesamöl, Erdnußöl usw., infolge der Expansionswirkung der momentan verdampfenden Flüssigkeitsteilchen eine Ausflockung etwa vorhandener kolloidal gelöster Eiweißkörper und Farbstoffe eintritt, eine Wirkung, die z. B. bei dem bekannten Desodorationsverfahren mit überhitztem Wasserdampf sich nicht beobachten läßt.

In manchen Fällen, so z. B. bei der Behandlung von Ausgangsprodukten von hohem Harzgehalt, wie z. B. von Baumwollsaatöl, läßt sich das vorliegende Verfahren auch mit anderen Maßnahmen, wie z. B. mit dem bekannten Alkaliverfahren, kombinieren.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Abtrennung flüchtiger Stoffe von schwerer- oder nichtflüchtigen, z. B. von Fettsäuren aus Oelen oder Fetten, dadurch ge-

kennzeichnet, daß in das auf höhere Temperatur, zweckmäßig z. B. 220 bis 280° C erhitzte, unter niederem Druck, zweckmäßig z. B. 30 bis 40 mm Quecksilbersäule, stehende Gut, z. B. das Oel, geeignete Flüssigkeiten, wie Wasser, Benzol, Toluol, Alkohol usw., in feiner, vorteilhaft nebelartiger Verteilung und zweckmäßig im vorgewärmten Zustande eingeleitet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger der fein verteilten Flüssigkeiten neutrale Gase, wie Wasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff oder überhitzter Dampf, oder Gemische solcher zweckmäßig mit erhöhter Temperatur verwandt werden.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger der fein verteilten Flüssigkeit ein Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff verwandt wird, das aus den von Sauerstoff befreiten Abgasen von Kesselfeuerungen und dgl. Anlagen gewonnen ist.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die nassen Sattdämpfe geeigneter Flüssigkeiten oder ihre Mischung mit überhitzten Dämpfen oder neutralen Gasen verwandt werden.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnden Produkte bzw. die Oele oder Fette in flüssigem Zustande in kontinuierlichem Strome durch hintereinandergeschaltete Reaktionsgefäße von zweckmäßig geringer Füllung unter solcher Regelung der Geschwindigkeit geleitet werden, daß die abfließenden Produkte von den flüchtigen Anteilen praktisch befreit sind.

Ob die Erwartungen der Besitzerin des Patentes sich dauernd realisieren und den finanziellen Aufwand lohnen werden, wird die Zukunft lehren. Es erscheint dies nicht unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß alle Kinderkrankheiten, Unglücksfälle und Mißerfolge, die bei der anfänglichen Ausübung dieses Patentes wie bei jedem anderen Verfahren auch eingetreten sind, bei den unerschöpflichen Mitteln der Patentinhaberin nur Anlaß gegeben haben, mit erneuter Energie und Aufwand noch größerer Mittel den Ursachen nachzuforschen, sie zu beseitigen und neue Anlagen mit Vermeidung dieser Mängel zu bauen.

Mag das Verfahren auch keine neuen Erkenntnisse erschließen, sondern nur Naheliegendes und vielleicht auch vielen Bekanntes verwertet haben, so wird es doch bei richtigem Ausbau und bei Verwendung technisch hochstehender und gründlich erprobter Apparatur Destillatfettsäuren liefern, die die üblichen bei besserer Ausbeute an Qualität überragen. Soweit bekannt, wird es bereits in einer Anzahl großer Unternehmungen angewendet.

Inwieweit das Verfahren patentrechtlich gesichert ist bzw. die Ausübung grundsätzlich ähnlicher Verfahren unmöglich macht, darüber sind weite Fachkreise anderer Meinung als die an dem Verfahren interessierten. Es ist darüber auch viel in der Fachpresse geredet worden. Zumal ja der Patentschutz für das Verfahren in den verschiedenen Ländern verschieden ist. Es wird sich das erst herausstellen, wenn der praktische Wert allgemein anerkannt sein wird und wenn auch andere Nutznießer der hier geleisteten Arbeit sich finden werden.

Bei der Durchführung des Verfahrens ist es zur Erzielung eines wirklich befriedigenden Effektes der Verhinderung pyrogener Zersetzungen unbedingt notwendig, den Vorgang mit weitgehender

Unterteilung des Destillationsgutes, d. h. in möglichst kleinen Gewichtseinheiten durchzuführen, wie das bereits als Wesentlichstes des kontinuierlichen Destillationsbetriebes genannt ist (S. 173). Jede kleine Einheit von Destillationsgut wird für sich der Wirkung nassen Wasserdampfes ausgesetzt. Der Apparat ist nun so konstruiert, daß eine große Zahl kleiner Kammern nacheinander vom Destillationsgut durchflossen wird, wodurch eine Wirkung erzielt wird, die ungefähr dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz entspricht. Die Unterteilung des Apparatinnern in viele kleine Kammern hat außerdem den Zweck, dem Destillationsgut die Wärme mit größtmöglicher Oberfläche, also so gelinde wie möglich zuzuführen. Man kann auch sagen, sie entspricht einer großen Zahl hintereinander geschalteter Fraktionskolben von etwa ½ Liter Charge, durch die das Gut durchfließen muß. Weiter bemerkenswert ist noch, daß der feuchte Dampf nicht etwa im Gegenstrom zu dem Gut fließt, sondern immer wieder von neuem frisch in jede Kammer tritt. Es liegt also das Prinzip des Gleichstromes vor.

Das Wesentliche des „Weckerverfahrens“ liegt neben der geschilderten Apparatur darin, daß dem Destillationsdampf fein verteiltes Wasser beigemengt wird; empfohlen wird nebelartige Verteilung des Wassers im Dampfstrom. Das fein verteilte Wasser soll dann in der Fettsäure verdampfen, wie der Erfinder erwartet, explosionsartig, und das augenblickliche Austreiben der Fettsäure veranlassen. Wie S. 213 ausführlich erklärt wird, ist die von dem überhitzten Dampf bei der Destillation transportierte Fettsäuremenge unter sonst gleichen Umständen dem Dampfvolumen, nicht aber der Dampfmenge direkt proportional, so daß ein Erfolg der zusätzlichen Dampfbildung in der Fettsäure selbst dem erwarteten Zweck entsprechen muß; eine Begründung für die Wirkungsweise der „explosionsartigen“ Verdampfung oder der sich „heftig expandierenden Wassertröpfchen“, wie sie in den Vordergrund gestellt wird, kann nicht gefunden werden;[1]) vielmehr dürfte der Effekt zurückzuführen sein auf die gute Durchmischung durch die hierbei entstehende Wirbelbewegung und auf die große Menge zahlreicher kleiner Dampfblasen, welche günstiger wirken als die gleiche Menge in einer einzigen größeren Blase vereinten Wasserdampfes. Beides läßt sich übrigens auch auf anderem Wege erreichen.

Obwohl über den Rahmen dieses Buches hinausgreifend, sei wegen der Bedeutung des Verfahrens für die gesamte Fettindustrie

[1]) Die „mechanische Wirkung“ des plötzlich expandierenden Gasstromes (NB. durch Einleiten in ein Vakuum) beim Fortreißen flüchtiger Fettsäuren dürfte in gleichem Sinn und Wortlaut zuerst in der D.R.Patentschrift Nr. 230 123, die im Jahre 1911 ausgegeben ist, erwähnt worden sein. Dort handelt es sich um das Geruchlosmachen von Tranfettsäuren in der Weise, daß durch ein, in die im Vakuum befindliche Fettsäure eingeleitetes indifferentes Gas (praktisch überhitzter Wasserdampf) das plötzlich expandiert, bei entsprechender Temperatur die riechenden Stoffe und niedrigen Fettsäuren fortgerissen werden, ehe durch Erhöhung der Temperatur die Destillation der Hauptmenge in Gang kommt.

bemerkt, daß bei der Anwendung des Verfahrens bei der Raffination von Speiseölen eine Entsäuerung unter ½ % nicht angängig ist, weil sonst die unter den gegebenen Bedingungen mitdestillierenden (nicht etwa bloß mechanisch mitgerissenen) Fette oder Oele recht erhebliche Prozentbeträge erreichen können (vgl. S. 291), wie dies sich auch aus dem letzten der in Tabelle 15 angeführten Betriebsbeispiele ergibt. Wie weit die Fettsäure bei der technischen Fettsäuredestillation aus dem nicht destillierfähigen Destillationsrückstand herausgeholt werden kann, darüber sind ziffernmäßige Angaben u. W. nicht veröffentlicht worden.

Nachfolgend seien Betriebsdaten für das Wecker-Verfahren nach den Mitteilungen von Keutgen[1]) angeführt, bei denen allerdings die destillierte Fettsäure aus den früher erwähnten Gründen nur eine Nebenrolle spielt. In einer Apparateeinheit sollen dabei pro Stunde 1000 kg Kokos- oder Palmkernöl oder 800 bis 1000 kg anderer Oele (Erdnuß-, Soja-, Sesam- usw.) im kontinuierlichen Betriebe entsäuert werden. Die Zeitdauer zwischen erstem Oeleinlauf und -auslauf ist bei schwach sauren Oelen etwa 5 Minuten, bei Oelen mit mehr als 20% freier Fettsäure etwas länger.

Tabelle 15.

Verbrauch und Ausbeuten bei 1000 kg Rohöl pro Arbeitsstunde beim Weckerverfahren nach Keutgen.

	Fettsäure im Oel	Wärmeverbrauch in kg Koks	Dampfverbrauch in kg	Kraft in KWSt einschl. Heizung	Kühlwasser in m³	Entsäuertes Oel	Restgehalt an freier Fettsäure nach Behandlung	Anfall an Fettsäuren	Gehalt der Fettsäuren an Neutralöl	Totalverlust	%
Palmkernöl . .	5,8%	30	120	6	6	943	0,50%	58	8—9%	0	100
Erdnußöl . . .	3,9	35	160	6	6	963	0,40	37	4—5%	0	100
Erdnußöl . . .	10	35	170	6	6	902	0,50	98	3—4%	0	100
Sesamöl . . .	3,2	35	160	6	6	970	0,35	30	4—5%	0	100
Sojaöl	1,1	35	150	6	6	989	0,20	11	12%	0	100

Diese Zahlen können nicht ganz widerspruchslos hingenommen werden; wenn man schon die Möglichkeit eines ideal verlustlos arbeitenden Prozesses zugibt, was an sich ein bisher in der Technik unerreichter Erfolg wäre, so können doch keineswegs 100,1% Ausbeute erzielt werden, wie es die genaue Nachrechnung der Daten von Palmkernöl ergibt; eher wäre bei diesen Leimfetten wegen des Vorhandenseins niederer, z. T. wasserlöslicher Fettsäuren ein größerer Verlust zu erwarten. Im übrigen stimmen aber die angegebenen Betriebszahlen recht gut mit den theoretisch errechenbaren Werten.[2])

[1]) Keutgen, Seifensiederztg. 1929, 19.
[2]) Vgl. Lederer, Seifensiederztg. 1929, S. 264.

Das D.R.P. 369 721 der Metallbank A.-G., Frankfurt, will eine Dampfersparnis bis zu 50% dadurch erreichen, daß der Destillationsdampf zweimalige Arbeit leistet, das einemal im Vordämpfer, das zweitemal im Nachdämpfer. Die Destillation soll in einer üblichen Destillierblase vorgenommen werden, in der der einströmende Dampf auch die erforderliche Rührwirkung auf das Oel ausübt. Das überdestillierende Gemisch von Fettsäuredampf und Wasserdampf wird in einem Kondensator nur soweit abgekühlt, daß die Fettsäure kondensiert, während der Destillationsdampf zur Erzeugung einer äquivalenten Menge reinen Dampfes benutzt wird, der durch einen Kompressor gespannt und nach Ueberhitzung in einem Ueberhitzer durch die Destillierblase geleitet wird. Die schematische Darstellung der Destillieranlage nach der Patentschrift ist in Fig. 85 gebracht.

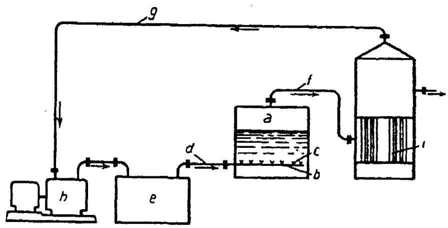


Fig. 85. Schematische Darstellung der Dämpf- und Destillationsanlage nach D.R.P. 369 721.

Die Arbeitsweise ist nach dem Inhalt der Patentschrift die folgende: Das Oel befindet sich in dem Bottich a. Der für die Reinigung erforderliche überhitzte Dampf wird durch ein Rohr b zugeführt und tritt durch eine größere Anzahl Oeffnungen c aus dem Rohre aus. Der durch das Rohr f entweichende Abdampf gelangt in das Heizsystem eines Verdampfers i, wo er kondensiert und etwa den gleichen Betrag eines etwas niedriger gespannten sekundären Dampfes erzeugt, der durch die Leitung g einem Kompressor zugeführt wird. Durch die Kompression in dem Kompressor h findet bereits eine teilweise Ueberhitzung der Dämpfe statt. Für eine noch erforderliche restliche Ueberhitzung ist ein Ueberhitzer e vorgesehen, aus dem der überhitzte Dampf mittels der Leitung d dem Bottich a zugeführt wird. Der Kompressor h ist in der Abbildung als Turbokompressor dargestellt. Er kann selbstverständlich auch als Kolbenkompressor oder als Strahlapparat ausgebildet sein.

Die Patentschrift der Metallbank enthält leider keine Angaben über die bei Ausübung des Verfahrens tatsächlich erforderlichen Dampfmengen für die einzelnen Fälle, auch nicht in den Ausführungsbeispielen; es ist deshalb eine theoretische Prüfung der Angaben zur Zeit nicht möglich.

Die Patentschrift enthält auch keine Weisung über die Höhe des zu verwendenden Vakuums, doch wird von der Patentinhaberin für die Ausübung des Verfahrens ein außerordentlich niedriger Druck, der bis zu 99,7% (ca. 2 mm Q.S.) gesenkt werden soll, vorgeschrieben. Dieses hohe Vakuum soll durch Verwendung besonderer Hochvakuum-

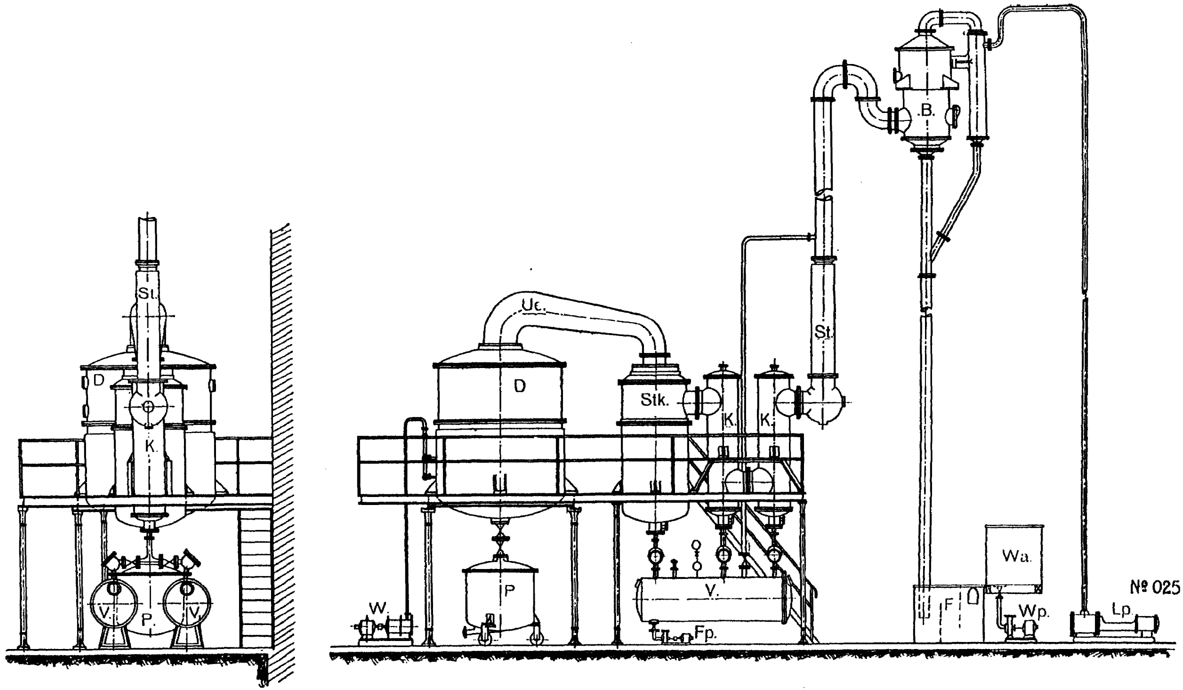
Dampfstrahlapparate (G e n s e k e, D.R.P. 392 874) derart erzeugt werden, daß der Strahlapparat zwischen Destillationsapparat und Kondensator eingeschaltet wird und so in der Destillierblase ein höheres Vakuum herzustellen vermag als im Kondensator, nach welchem hin der Strahlapparat bläst und in welchem das Vakuum dann durch eine Vakuumpumpe erhalten wird. So ideal der Vorgang wäre, so besteht doch ein Nachteil darin, daß zum Betriebe des Strahlapparates Dampf von hoher Spannung oder in großer Menge erforderlich ist, was neben den hohen Anschaffungskosten der Anlage auch den Betrieb teuer gestalten muß.

Es ist bereits darauf hingewiesen, daß die durch das D.R.P. 369 721 und die entsprechenden, jedoch teilweise abweichenden Auslandspatente geschützten Verfahren nicht die Fettsäuredestillation, sondern die Entsäuerung von Rohölen in erster Linie bezwecken. Für die Fettsäuredestillation baut die Firma Feld & Vorstmann in Bendorf a. Rh. unter Benutzung der erwähnten Hochvakuum-Dampfstrahlapparate, deren Schutzrechte sich ebenfalls im Besitze der Metallbank befinden, Anlagen, in welchen bei einer Temperatur von wenig über 200°, die hier durch ein Vakuum von 3—5 mm Hg bedingt wird, die Destillation der Fettsäuren im Wasserdampfstrom vor sich geht. Diese Fettsäuredestillationsanlagen stellen sich in den Anschaffungskosten wohl recht hoch, so hoch, daß sie für viele Betriebe kaum in Frage kommen dürften, denn die Destillation technischer Fettsäuren verträgt im allgemeinen nicht ähnliche Aufwendungen wie die Speiseölraffination. Die praktischen Erfolge mit diesen Anlagen aber werden in bezug auf Qualität der Fettsäuren und in bezug auf Leistungsfähigkeit von Besitzern anerkannt und gerühmt.

Fettsäuren mit beliebigen Mengen überhitzten Wasserdampfes im Vakuum — in beliebig hohem Vakuum — zu destillieren, steht natürlich als längst bekannt jedem frei, und ein nur darauf abzielendes Verfahren kann niemals unter wirksamen Patentschutz gestellt werden. Auch bei der oben erwähnten Apparatur, die mittels des Gensekeschen Strahlapparates evakuiert wird, bezieht sich der Schutz des D.R.P. 392 874 nur auf diesen Strahlapparat und nicht auf die Fettsäuredestillationsapparatur oder gar auf das Destillationsverfahren. Es ist deshalb irrig und irreführend, wenn an manchen Stellen[1]) als durch Patent geschützt, eine „Hochvakuum-Fettsäuredestillation (D.R.P. 392 874)“ abgebildet oder beschrieben ist.

Die recht instruktive Darstellung einer Fettsäuredestillationsanlage nach dem von Feld & Vorstmann angewendeten Prinzip unter Benutzung des Strahlapparates (D.R.P. 392 874) zeigt die Fig. 86. Die Wirkungsweise der Apparatur geht aus der Legende ohne weiteres hervor. Zur Beheizung der Destillierblase soll hochgespannter Sattdampf verwendet werden (s. a. S. 188), eventuell — aber sicher unwirtschaftlich — niedriger gespannter, der durch eine Wärmepumpe zu komprimieren wäre.

[1]) Z. B. Ubbelohdes Handbuch der Chemie und Technologie der Fette und Oele. II. Aufl., III. Bd., I. T., S. 247.



D Destillationsblase. Ue Uebersteigrohr. K Röhren-Kondensator, St K Stoßleisten-Kondensator, St Strahlapparat, B Barometer-Kondensator, F Standgefäß und Fettfang, Lp Trockenluftpumpe, V Destillationsvorlagen, P Vorlage für Rückstand, Wa Heißwasserbehälter, Wp Heißwasserpumpe, Fp Fettsäurepumpe, W Wärmepumpe, R Rohrleitungen, T Trägergerüst.

Fig. 86. Hochvakuum-Fettsäuredestillationsanlage mit Hochdruck-Dampfheizung und Evakuierung durch den Strahlapparat nach D.R.P. 392 874. (System Feld & Vorstmann G. m. b. H.)

Es sei noch bemerkt, daß die unstreitigen Vorteile der Anwendung hoher Vakua bei der Fettsäuredestillation in Konkurrenz zu den Anschaffungskosten der Apparatur stehen, wozu bei Benutzung von Patenten noch die oft recht hoch gespannten Lizenzforderungen der Patentinhaber kommen, die in der Regel bei der Fettsäuredestillation mit ihrer geringen Verdienstspanne nicht immer tragbar sind.

Die Anwendung des Hochvakuums auch auf die technische Fettsäuredestillation ist wohl die wesentlichste Neuerung auf diesem Gebiete, die, wenn auch nicht überraschend, so doch in ihrem Effekt sehr bedeutsam ist. Die Erkenntnis der Vorteile der vollkontinuierlichen Arbeitsweise, die jetzt mit der unter Hochvakuum kombiniert wird, geht bekanntlich recht weit zurück, worauf schon an anderer Stelle (S. 173) hingewiesen ist. Das bisher technisch übliche Vakuum von 150—100 mm Quecksilbersäulendruck hat die Destillationstemperatur der Fettsäuren unter Anwendung von Wasserdampf um etwa 20 bis 30° gegenüber der Destillation bei Luftdruck herabzusetzen vermocht. Vielen Unternehmern, die Vakuumdestillation einrichteten, hat dies Enttäuschungen gebracht, da durch die verhältnismäßig geringe Erniedrigung der Destillationstemperatur weder sehr ins Gewicht fallende Verbesserungen der Fettsäuren in bezug auf Farbe oder auf Gehalt an Unverseifbarem, noch auch bedeutende Heizmaterialersparnis erzielt worden sind. Wird doch die Energieersparnis, die durch die Temperaturerniedrigung bei der bisherigen Vakuumdestillation erreicht wird, nahezu kompensiert durch den Energieverbrauch der Vakuumpumpe. Unleugbar wird aber auch unter üblichem Vakuum eine Ersparnis durch die wesentlich geringere Dampfmenge erzielt, die praktisch auf weit weniger als die Hälfte der bei Arbeiten unter Atmosphärendruck gebrauchten reduziert werden kann.[1]) Die Erklärung liegt darin, daß der überhitzte Dampf im Vakuum ein bedeutend größeres Volumen einnimmt und daß eine Dampfblase von bestimmtem Durchmesser, die sich mit Fettsäuredämpfen sättigt, im Vakuum eine bedeutend geringere, vom Druck abhängige Wasserdampfmenge, enthält, also ein wesentlich niedrigeres Gewicht hat, aber beim Destillieren die nahezu gleiche Fettsäuremenge transportiert; umgekehrt hat eine Dampfblase, die eine bestimmte Dampfmenge enthält, im Vakuum ein bedeutend größeres, vom Druck abhängiges Volumen, und transportiert deshalb eine größere Menge Fettsäuredampf als unter höherem Druck. Selbstverständlich ist auch das spezifische Gewicht der Fettsäuredämpfe vom Druck abhängig und der in den Wasserdampfblasen enthaltene Fettsäuredampf wird bei Steigerung des Vakuums der Gewichtsmenge nach geringer werden. Bei dem bedeutenden Unterschied im Molekulargewicht zwischen Wasser und Fettsäure wird aber der Fettsäuredampf bei weitem nicht in gleichem Verhältnis an Dichte abnehmen, wie der Wasserdampf. (Näheres siehe im theoretischen Teil Seite 290.) Für den Dampftransport kommt das

[1]) Siehe auch Seite 289.

Daltonsche Gesetz von den Partialdrucken in Frage, da sich Wasser und Fettsäure gegenseitig nicht merklich lösen.

Erst bei einem Vakuum von 40 mm an beginnt die Dampfdruckkurve der üblichen Fettsäuren stark zu fallen, wie aus den Diagrammen S. 288 ersichtlich ist. Bei einem Druck von 5 mm Q.S. wird der Siedepunkt der üblichen Fettsäuren aber bereits um ca. 80° C gegen jenen beim Druck von 100 mm herabgesetzt, wodurch selbstverständlich eine durch die niedrige Destillationstemperatur ganz unverhältnismäßig größere Schonung der Fettsäuren in jeder Beziehung erreicht und eine Zersetzung des vorhandenen Neutralfettes vermieden werden kann; natürlich spielt die früher erwähnte Dampfersparnis durch das größere Dampfvolumen bei niedrigerem Druck auch noch eine bedeutende Rolle.

Ueber den Begriff des Hochvakuums ist man sich im allgemeinen nicht ganz klar und man verwendet ihn in unserer Industrie ziemlich willkürlich. Die Physiker bezeichnen mit Hochvakuum das Vakuum der Kathodenstrahlen, während wir ein Vakuum von einigen mm Quecksilbersäurendruck in der Praxis bereits so benennen.

Bei der Destillation mit Wasserdampf ist das erreichbare Vakuum natürlich von der Tension des Kondenswassers abhängig, wenn der Destillationsapparat mit der Kondensationsanlage in offener Verbindung steht und nicht etwa eine besondere Einrichtung dazwischen geschaltet ist. Die Tension der Fettsäuredämpfe kann im Vergleich dazu vernachlässigt werden; wenn also im Wasserdampfstrom unter Hochvakuum destilliert wird, ist es erforderlich, die Temperatur des Kondenswassers nach Möglichkeit herabzusetzen. Es kann das durch künstliche Kühlung bis hart an den Gefrierpunkt geschehen, wobei natürlich Vorsorge getroffen werden muß, daß das Dampfkondensat nicht zu Eis erstarrt, oder wie oben angedeutet, durch eine Fördervorrichtung (Ejektor). Der Dampfdruck von Wasser in der Nähe seines Gefrierpunktes beträgt 4 mm Q.S., so daß man bei der künstlichen Kühlung unter diesen Druck nicht herunterkommen könnte: es muß jedoch bedacht werden, daß die Dampftension nur für gesättigten Wasserdampf gilt, also für den Fall, daß der durch die Vakuumpumpe abgesaugten, bei der Kühltemperatur nicht kondensierbaren Dampfmenge, stets eine neue gleiche Dampfentwicklung aus der Kondensflüssigkeit folgen kann; wäre jedoch die abgesaugte Dampfmenge größer als die in derselben Zeit aus der Flüssigkeit nachverdampfende, so wäre der Wasserdampf bei der in Frage kommenden Temperatur überhitzt[1]) und die Tension des gesättigten Dampfes wird nicht erreicht; es könnte daher in diesem Falle ein niederer Druck als 4 mm erzeugt werden, jedoch dürften die Unter-

[1]) Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei darauf hingewiesen, daß Wasserdampf, sowie jeder andere Dampf auch, bei jeder Temperatur, also auch bei 0° „überhitzt" sein kann, d. h. daß er bei Temperaturabnahme oder Druckzunahme nicht kondensiert, sondern (wenigstens annähernd) dem Boyle-Mariotteschen Gesetz gehorcht

schiede nur ziemlich gering sein und der Spannungsabfall zur Hauptsache zwischen Kondensator und Luftpumpe stattfinden.

Einer weiteren Neuerung bei der Fettsäuredestillation sei noch gedacht, die allerdings in ihrem Grundgedanken in die ersten Anfänge dieser Industrie zurückreicht; damals mußte aber das Abgehen von diesem Gedanken als Erfolg erkannt werden. Es ist das die Destillation von Fettsäuren ohne Zuhilfenahme von Wasserdampf (s. a. S. 167). Daß Gay Lussac mit der Destillation von Fettsäuren bei Fehlen von Wasserdampf keinen Erfolg haben konnte, erscheint heute selbstverständlich, wenn man an die hohen Destillationstemperaturen der technischen Fettsäuren unter Atmosphärendruck denkt, die Zersetzungen veranlassen mußten. Als man dann viel später an die Vakuumdestillation ging, scheint man den Wasserdampf vielfach als Selbstverständlichkeit genommen zu haben. Krafft hat im Jahre 1896[1]) dann eine Reihe von reinen Fettsäuren laboratoriumsmäßig trocken im Hochvakuum destilliert und außerordentlich niedrige Destillationstemperaturen festgestellt. Technische Erfahrungen in dieser Beziehung sind dem Verfasser und wohl auch den meisten anderen auf diesem Gebiet Tätigen, aus dieser Zeit nicht bekannt geworden. Auch in die maßgebende Fachliteratur ist nichts darüber gelangt. Und doch scheint in der Richtung praktisch gearbeitet worden zu sein, denn ein leider ungenannter Autor veröffentlichte im Jahre 1910[2]) recht interessante Angaben, die, weil ganz vereinzelt, damals wohl nicht viel Interesse gefunden haben. Es wird dort gesagt, daß ein Verfahren existiert — leider aber nicht wo und wie — nach welchem die Destillation der freien Fettsäuren unter stark vermindertem Druck im Vakuum durchgeführt werden kann, ohne überhitzten Wasserdampf zuzunehmen, weil die freien Fettsäuren entweder mit Wasserdampf oder unter stark vermindertem Druck destillieren. Die Destillation mit Wasserdampf habe allerdings den „unbestrittenen" Vorzug, daß sie eine höhere Ausbeute an festen Fettsäuren erziele, als das Arbeiten unter vermindertem Druck allein. Gerade dieser Vorzug der Wasserdampfdestillation ist aber durchaus nicht „unbestreitbar". Wenn die trocken destillierten Fettsäuren des damaligen Autors weicher waren als die üblicherweise destillierten, so mag das wohl daher gekommen sein, daß wegen technisch unvollkommener Apparatur durch Zersetzungen reiche Anteile von Kohlenwasserstoffen in das Destillat gelangten, die dann die Konsistenz beeinträchtigten. Erst in neuester Zeit sind dann wieder Patente und Patentanmeldungen in verschiedenen Ländern aufgetaucht, die eine Destillation von Fettsäuren in hohem Vakuum beschreiben, ohne daß die Anwesenheit von Wasserdampf erforderlich wäre. So behandelt z. B. das englische Patent Nr. 296 079[3]) ein Verfahren, nach dem man Fettsäuren höherer

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1896, S. 1324/25.
[2]) Seifensiederztg. 1910, 37, S. 470.
[3]) Seifensiederztg. 1929, 10, S. 82.

Qualität erhält, wenn man Abfallfettsäuren in hohem Vakuum (4 mm Druck oder weniger) der Destillation unterwirft.

Naturgemäß sind die Armaturen für die Hochvakuumdestillation sehr schwer dicht zu halten und erfordern besondere Konstruktionen und insbesondere auch Anbringung an bestimmten Stellen der Apparatur, an denen ein Festhaften von Destillationsgut oder Destillat nicht zu erwarten ist, so daß der Bewegung von Ventilen möglichst wenig Schwierigkeiten bereitet werden. Ueberhaupt ist das Dichthalten der Apparatur bei der Hochvakuumdestillation von größter Bedeutung, da sich sonst durch das Eindringen „falscher" Luft teils unkondensierbare Luft-Dampfgemenge bilden und andererseits die Luft bei dem hohen Vakuum ein überaus großes Volumen einnimmt und dadurch erhöhte Leistung der Vakuumpumpe bedingt.

Die niedrige Temperatur der Vakuum- und Hochvakuumdestillationsanlagen kommt nur für das Abdestillieren von vollwertigen Fettsäuren in Betracht. Das sogenannte Destillieren auf Pech in Großraumdestillierblasen muß unabhängig von der Höhe des Vakuums auf Temperaturen bis über 300° getrieben werden, wenn man gutes, springhartes Pech erhalten will (S. 207). Es scheint sich hier bei der Pechbildung um noch ungeklärte Polymerisationsvorgänge zu handeln, die unabhängig von dem abdestillierbaren Anteil nur bei entsprechend hoher Temperatur entstehen. Es ist dies auch ein Grund, warum in Destillationsanlagen mit indirekter Feuerung, vor allem den Heißwasser-Destillieranlagen, in denen Temperaturen über 300° nur schwer zu erreichen sind, das Abdestillieren auf Pech in manchen Fällen Schwierigkeiten macht, so daß man praktischerweise in großen Stearinfabriken, wenn man in Heißwasseranlagen destilliert, noch eine besondere Anlage für Teerdestillation besitzt, die direkt gefeuert ist. Aus den erwähnten Gründen ist für diese Teerdestillation auch keine Vakuumeinrichtung, sondern nur die primitivste Bauart erforderlich. Das Destillat dieser Teerdestillationsanlage wird vorteilhaft der Redestillation in einem der Vakuumapparate unterworfen.

Das über die Pechbildung Gesagte gilt selbstverständlich nur für die Fettsäuredestillation in Großraumdestillierblasen, in denen je nach dem verarbeiteten Rohstoff und nach der Bauart der Apparatur und auch nach der Arbeitsweise ein größerer Teil der Fettsäure polymerisiert oder laktonisiert wird und zur Pechbildung beiträgt. Bei jeder vollkontinuierlichen Arbeitsweise mit geeigneter Apparatur unter Hochvakuum treten bei kurzer Erhitzungsdauer der Rohfettsäure auf Temperaturen von nur 200 bis 220° diese Erscheinungen nicht auf, so daß man hier von einer Pechbildung im alten Sinne nicht sprechen kann.

d) Desodorierung.

Die Desodorierung, d. h. die Entfernung der Geruchstoffe, spielt in der Fabrikation der Fettsäuren nur eine sekundäre Rolle, da, soweit riechende Stoffe im Ausgangsmaterial der Fettsäuren, den

Neutralfetten, vorhanden sind, die Desodorierung meist bereits im Neutralfett geschieht oder als Nebenerscheinung bei der Destillation eintritt. Eine gewisse Geruchsverminderung tritt auch vielfach während der Herstellung der Fettsäuren als Nebenerfolg auf. Die stärkste Wirkung in dieser Hinsicht ist bei der Schwefelsäurespaltung festzustellen; aber auch das mehrstündige Behandeln mit gespanntem Dampf im Druckgefäß bei der einer Dampfspannung von 8 bis 12 Atmosphären entsprechenden Temperatur, vermindert die Geruchstoffe, die mit dem Ausblasedampf entfernt werden, soweit im Druckgefäß mit strömendem Dampf gearbeitet wird. Auch das Reaktivverfahren, das allerdings nur mit offenem Dampf bei 100° arbeitet, genügt häufig, um wesentliche Anteile der Geruchstoffe aus dem Neutralfett zu entfernen, so daß die aus dem Spaltbottich abziehenden Dämpfe bei Abfallfetten bekanntlich übelriechend sind.

Liegen Fettsäuren vor, denen bei der Vorreinigung oder Spaltung nicht alle Geruchstoffe entzogen sind, wie das z. B. bei den Tranfettsäuren vorkommt, so ist es möglich, durch eine Art fraktionierter Destillation die leichter als die Hauptmenge der Fettsäuren destillierenden niederen Fettsäuren, die häufig die Träger der Geruchstoffe sind oder sie doch bei ihrem Abtreiben aus der Hauptmenge mitreißen, durch fraktionierte Destillation im Wasserstromdampf zu entfernen. So wurde z. B. nach dem D.R.P. 230 123 von Böhm (s. auch Seite 213) Tranfettsäure bei 150° im offenen Gefäß getrocknet und dann im Vakuum unter Durchleiten von Wasserdampf oder eines indifferenten Gases bei einer Temperatur dicht unterhalb des Destillationsbeginns der Fettsäure solange behandelt, bis die abziehenden Dämpfe geruchfrei waren. Nachher wurde durch Erhöhung der Temperatur die Fettsäure in völlig geruchlosem Zustande destilliert.

Dem Säurespaltverfahren ähnlich war auch das vor mehr als zwei Jahrzehnten bekannte und trotz seiner Schwierigkeiten viel geübte Verfahren von Sandberg (D.R.P. 162 638), nach welchem Tranfettsäuren mit bedeutenden Mengen Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt und nachher destilliert wurden; die zu dieser Zeit bekannten „Olidfettsäuren" waren nach diesem Verfahren hergestellt.

Das Verfahren zur Geruchlosmachung von Tranfettsäuren nach Stiepel, D.R.P. 283 216, ist dadurch gekennzeichnet, daß den bei der Destillation übergehenden Fettsäuredämpfen gasförmiges Schwefeldioxyd zugemischt wird, während nach dem D.R.P. 281 375 von Hofmann vor der Destillation die Fettsäuren in Gegenwart von Harz sulfuriert werden. Beide Verfahren sind ohne nennenswerten Erfolg geblieben.

Der Tranfettsäureveredelung soll u. a. auch das D.R.P. 391 235 von Stiepel dienen, unter gleichzeitiger Trennung der „normal animalischen" von den „fischig animalischen Fettsäuren". Als letztere werden die verschieden stark ungesättigten Fettsäuren bezeichnet. Die Destillation wird in der Weise durchgeführt, daß die Fettsäuren einem Polymerisations- und Anhydrierverfahren unterworfen und dann aus diesem Produkt bei Temperaturen unter 270° die

unveränderten Fettsäuren destilliert werden, während die veränderten, polymerisierten „fischig-animalischen“ Fettsäuren zurückbleiben. Leider ist in der Patentschrift übersehen worden anzugeben, auf welchen Druck sich diese Destillationstemperatur bezieht, da, wie wir sahen (S. 219), Fettsäuren im Hochvakuum schon bei 183° überdestillieren. Im Destillationsrückstand soll durch Depolymerisation und Desanhydrierung die polymerisierte Fettsäure wieder behandelt und dann einer neuerlichen Destillation unterworfen werden (Zusatzpatent D.R.P. 391 935).

Es ist fraglich, ob mit dieser Art der zoologischen Einteilung der Fettsäuren der Chemie und der Biologie ein Dienst erwiesen ist, zumal ja bekanntlich die Wale Säugetiere und nicht Fische sind und doch wahrscheinlich nicht als „anormal animalisch“ gelten wollen.

3. Die chemische Härtung der Fettsäuren.

Das Streben der Veredelung der Fettsäuren in der Richtung, ein höherwertiges Produkt durch Umwandlung von flüssigen in feste Fettsäuren zu erhalten, ist darauf zurückzuführen, daß man aus den Destillatfettsäuren möglichst viel Kerzenmaterial und möglichst wenig — damals — nur für Seifenzwecke verwendbares Olein erhalten wollte. Von nur historischem Interesse ist die Umwandlung der Oelsäure in die stereoisomere Elaidinsäure (vgl. S. 266 und 271) durch Behandlung mit salpetriger Säure usw., Verfahren, die niemals praktische Anwendung gefunden haben. Die Varrentrappsche Reaktion (vgl. S. 264), die Umwandlung von Oelsäure im Wege der Alkalischmelze in Palmitinsäure, ist zwar ausgeführt worden, aber ohne praktische Bedeutung geblieben. Schrauth änderte dann das Verfahren insofern, als er an Stelle der trockenen Schmelze mit der nicht ungefährlichen Wasserstoffentwicklung die ungesättigten Fettsäuren mit 30prozentiger Alkalilauge im Druckgefäß erhitzte. Mit Aufhören der Kriegsverhältnisse war das Interesse auch an diesem Verfahren, welches einen Ersatz für die damals mangelnden Leimfette mit ihrem Gehalt an niederen Fettsäuren liegen sollte, geschwunden. Die teueren und aggressiven Halogene haben sich gleichfalls für den gedachten Zweck der Umwandlung flüssiger Fettsäuren in feste nicht einführen lassen. Auch durch die Behandlung von Oelsäure mit Chlorzink, wobei feste dunkle Fettsäuren erhalten werden, die dann bei der Destillation weiße Hartfettsäuren mit einem Gehalt von Isoölsäure ergeben, war kein technischer Fortschritt zu erzielen; Chlorzink ist nicht nur teuer, sondern hat wegen der bei dem Prozeß sich entwickelnden Salzsäuredämpfe alle häufig gerügten Nachteile dieser Säure für die Apparatur im Gefolge.

Von der Härtung von Oelsäure durch Sulfurierung, wobei sie in Oxystearinsäure umgewandelt wird, welche bei der Destillation Isoölsäure liefert, wird bei der, der Fettsäuredestillation gelegentlich,

— in der Stearinindustrie stets — vorangehenden schwefelsauren Spaltung bzw. Azidifikation, Gebrauch gemacht.

Die indirekte Reduktion der Oelsäure zu Stearinsäure auf dem Wege über die Jodstearinsäure, welche als erstes Reduktionsverfahren bereits G. Goldschmidt in der Weise durchgeführt hat, daß die ungesättigte Fettsäure mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphor behandelt wurde, mußte aus naheliegenden wirtschaftlichen Gründen nach einigen Versuchen wieder aufgegeben werden.

Am aussichtsreichsten erwiesen sich die Bestrebungen, die Oelsäure durch Reduktion mit Wasserstoff in die gesättigte Stearinsäure überzuführen, was grundsätzlich auf folgenden Wegen erreicht werden kann: 1. durch Reduktion mittels Wasserstoff in statu nascendi, der auf chemischem Wege erzeugt wird, 2. durch nascierenden, welcher bei der Elektrolyse entsteht, 3. durch Einwirkung von Glimmlicht und 4. durch Anlagerung von molekularem Wasserstoff mit Hilfe von Katalysatoren.

Zur ersten Art gehören die Versuche, Oelsäure unter Druck und bei höherer Temperatur mit Zink und Wasser zu behandeln, wobei das Zink durch die Wasserschicht von der Oelsäure zur Vermeidung von Zinkseifenbildung getrennt werden sollte, und jene, bei denen unter gewöhnlichem Druck der Wasserstoff aus Zink, Aluminium usw. durch Säuren entwickelt wurde. Sämtliche Versuche in dieser Richtung sind fehlgeschlagen. Mehr Aussicht boten die Verfahren, bei denen die Oelsäure durch Elektrolyse in gewöhnlichem oder angesäuertem Wasser an der Kathode — eventuell unter gleichzeitiger Spaltung von Neutralölen durch die Säure — mittels Wasserstoff reduziert wurde, doch konnten auch sie sich aus wirtschaftlichen Gründen nicht halten, zumal meist nur geringe Ausbeuten erzielbar waren. Auch die Entdeckung von de Hemptinne, daß Oelsäure bis zu einem Drittel ihrer Menge durch elektrische Glimmentladung in Stearinsäure verwandelbar ist, war nicht ausreichend für eine allgemeine praktische Anwendung, auch dann nicht, als es sich zeigte, daß man die Stearinausbeute auf fast das Doppelte dadurch bringen konnte, daß man die Glimmentladung in Gegenwart von Wasserstoff wirken ließ.

Ausschließlich eine der oben genannten Reduktionsmethoden — die Anlagerung von molekularem Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren — hat sich technisch mit Erfolg und in großem Maßstabe einführen lassen und bewährt. Unmittelbar nachdem Sabatier und Sendérens die leichte Anlagerung von Wasserstoff an die doppelten Bindungen ungesättigter Verbindungen im dampfförmigen Zustand in Gegenwart von Katalysatoren gezeigt hatten,[1]) wendete P. Schwörer im D.R.P. 199 909 dieses Verfahren in dem für die Härtung von Fettsäuren in Dampfform bestimmten Apparat (Fig. 87) an.

[1]) Ausführliches über dieses Gebiet findet man im Handbuch von Ubbelohde-Goldschmidt, IV. Bd.

Da aber die Hydrogenierung von Fettsäuren, ursprünglich das angestrebte Ziel im Interesse der Kerzenfabrikation, nach und nach an Wert verlor, sowie der Bedarf an Kerzenmaterial zurückging und der Bedarf an Olein für Zwecke der Textilindustrie anstieg, so daß groteskerweise das Olein das „Hauptprodukt der Stearinindustrie" wurde, kam man von den Versuchen einer Veredelung der Fettsäuren durch den Härtungsprozeß ab, und es kann in der modernen Technik nicht mehr davon gesprochen werden. Auch boten die gehärteten Fettsäuren Schwierigkeiten in bezug auf die Pressung und in bezug auf die Qualität des Stearines. In den letzten Jahren haben sich

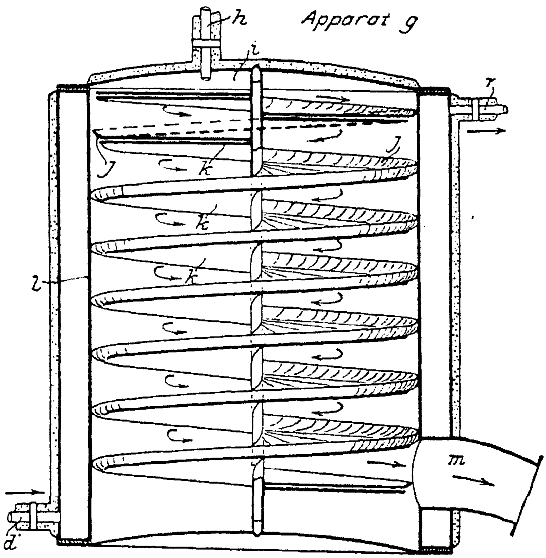


Fig. 87. Apparat von Schwörer zur Hydrogenierung von Fettsäuredämpfen.

allerdings die Verhältnisse insofern wieder geändert, als das Stearin wieder der wertvollere Teil der Stearinindustrie geworden ist, weil sein Bedarf besonders in der kosmetischen Industrie, in der Kautschukindustrie und in mancher anderen gewaltig gestiegen ist. Trotzdem kommt eine Hydrogenierung von Fettsäure nicht in Frage. Dagegen wird die Hydrogenierung leichter und ausschließlich mit Neutralölen vorgenommen und aus diesen werden eventuell Hartfettsäuren gewonnen. Die technische Undurchführbarkeit der Härtung von Fettsäuren verhindert auch die Möglichkeit der weiteren Veredelung von Abfallfetten auf diesem Wege nach vorhergehender Spaltung und Destillation. Eine direkte Hydrogenierung von Abfallfetten ist bekanntlich unmöglich, weil dieser Behandlung nur reinste Fette zu-

gängig sind. Aus diesem Grunde sei nur ganz kurz auch die Weiterentwicklung des Härtungsverfahrens für Neutralöle erwähnt.[1])

Das große Verdienst von Normann, dem Erfinder der praktischen Fetthärtung (vgl. D.R.P. 141 029), besteht darin, gezeigt zu haben, daß die Hydrogenierung technisch nicht nur in dampfförmiger Fettsäure, sondern besser im flüssigen Zustand der Oele vorgenommen werden kann, indem durch eine Suspension des Katalysators im Oel Wasserstoffgas durchgeleitet wird. Wenn man von Einzelheiten in der Apparatur und kleineren Modifikationen bei der Durchführung des Verfahrens oder von der Verschiedenheit des verwendeten Katalysators absieht, so sind alle anderen Verfahren nur Veränderungen des Normannschen. Andere Autoren wollen allerdings dem Normannschen Verfahren das von Erdmann-Bedford koordinieren, bei welchem das Oel in einer Wasserstoffatmosphäre über den auf große Flächen verteilten Katalysator rieselt, und das von Wilbuschewitsch, bei welchem umgekehrt wie beim Normannschen das Oel, in welchem der Katalysator suspendiert ist, in einer Wasserstoffatmosphäre zerstäubt wird.

II. Allgemeines über den Bau und die Anlage von Fettsäurefabriken. Gesamtanlagen. Allgemeine Betriebsmaßnahmen.

Die Neuanlage von Fettsäurefabriken, bei denen die Fabrikation von rohen oder destillierten Fettsäuren Selbstzweck ist, wird nur in den seltensten Fällen in Frage kommen; vielmehr wird diese Fabrikation im allgemeinen einem Unternehmen angegliedert werden, das Fettsäuren auf physikalischem oder chemischem Wege weiterverarbeitet, wie z. B. einer Kerzenfabrik einerseits oder einer Seifenfabrik andererseits, einem Unternehmen also, bei dem der Verkauf von Fettsäuren an weiterverarbeitende Industrien nur an zweiter Stelle steht, oder aber es wird die Angliederung an ein solches Unternehmen erfolgen, bei dem nicht direkt verwendbare oder veredlungsfähige Rohfettsäuren in irgendeiner Form oder Verbindung als Nebenprodukt anfallen oder gewonnen werden, z. B. an Oelfabriken, Raffinerien, Extraktionswerke u. dgl. Man wird also bei der Wahl der Oertlichkeit selten freie Hand haben. Wenn es sich um ein neues Unternehmen handelt, bei dem die Abteilung Fettsäurefabrikation aus dem einen oder anderen Grund eine wesentliche Rolle spielt oder, wie das in vereinzelten Fällen auch vorgekommen ist, die Fettsäurefabrikation allein beabsichtigt ist, wird die Wahl des Standortes, des Geländes und der Bauweise nach

[1]) Chem. Centralbl. 1897, 1. 801; 1897, 2. 257; 1899, 1. 1270; 1900, 2. 167, 168, 312, 465; Ann. Chem. Phys. 1905 (8) IV, 319; Ber. 1911, 44, 1984.

den allgemeinen Grundsätzen gehandhabt werden, die bei dem Bau von Fabrikanlagen für die Fettindustrie maßgebend sind, welche zum großen Teil sich mit der Verarbeitung überseeischer oder in Hafenplätzen gehandelter Rohmaterialien befassen.

Diese Erwägungen verlangen, daß derartige Fabriken nur in der Nähe großer See- oder Binnenhäfen angelegt werden, damit nach Möglichkeit vermieden wird, die Fertigware auf dem Wege zum Verbraucher einen Teil der Strecke zurückzusenden, den sie als Rohware bereits einmal durchlaufen hat. Eine Fabrik, die in Hamburg ankommende Rohstoffe in Mittel- oder Süddeutschland verarbeitet, wird schon aus Frachtgründen schwer in der Lage sein, über Hamburg bezogene Ware nach Nordwestdeutschland günstig zu liefern.

Daß eine Fabrik, die an günstigen Wasserstraßen gelegen ist, wegen der niedrigeren Wasserfracht vorteilhaft arbeitet, ist ebenso selbstverständlich, wie, daß eine Fabrik, die auch nur eine Massenbewegung von 10 Tonnen täglich hat, schwer benachteiligt ist, wenn sie keinen eigenen Gleisanschluß besitzt. Ein Fehlschluß wäre es aber, zu denken, daß die Lage einer Fabrik an einer Wasserstraße mit direkter Entlademöglichkeit einen Gleisanschluß völlig ersetzt; man bedenke, daß zu einer zwei- bis dreimonatlichen Sperre des Schiffahrtsweges im Winter durch Eis eine mindestens ebenso lange im Sommer durch Trockenheit ankommen kann. Gerade die Erfahrungen der letzten Jahre haben das bestätigt.

Auch im regelmäßigen Fabriksbetriebe kann eine zu scharfe langsichtige Kalkulation mit Wasserfrachten und Transportzeiten auf Wasserwegen zu schweren Enttäuschungen und Schäden führen, wenn durch ungünstige Witterungsverhältnisse einesteils Rohmaterial unvorhergesehen wochenlang auf dem Transportwege liegen bleibt und Fabrikationsstillstand veranlaßt, anderenteils in Bargeld umzusetzende Fertigware in der Fabrik liegt und Kapitalmangel verursacht. Schon oft haben Transportschwierigkeiten besonders in kritischen Zeiten auf die Lebensfähigkeit einer Fabrik verhängnisvollen Einfluß ausüben können.

In bezug auf die Bauweise der Fettsäurefabriken kann der Grundsatz gelten, die einzelnen Abteilungen für Vorreinigung, Spaltung und Destillation in einem gemeinsamen Gebäude unterzubringen, das möglichst nahe, am besten anstoßend an das zugehörige Kesselhaus gelegt wird. Aeußerst wünschenswert ist es, das Ausblasen oder Entleeren der Rohware aus den Versandgefäßen in ein besonderes Gebäude zu verlegen, ebenso die Lagerbehälter und Abfüllvorrichtungen für die fertige, besonders für die destillierte Fettsäure.

Die Vereinigung der Fabrikationsphasen in einem Raum erscheint zweckmäßig, weil sie so am leichtesten von einem Werkmeister überwacht werden kann und weil rationelle Wirtschaft mit dem Bedienungspersonal ermöglicht wird. Wenn man auch sagen kann, daß der Lohn eines Arbeiters mehr oder weniger pro Schicht bei einem täglichen Anfall von zehn Tonnen Fettsäure nicht wesentlich ins Gewicht fällt, so wird jedem Praktiker doch bekannt sein, daß in der Fettsäurefabrikation so scharf gerechnet werden muß, daß jeder ein-

zelne Pfennig zu berücksichtigen ist. Bei richtiger Betriebsorganisation und günstiger apparativer Anlage werden ein bis zwei Arbeiter pro Schicht zur Bedienung zweier Destillierblasen, zur Spaltanlage und der nötigen Vorreinigung reichlich genügen, während bei Trennung der einzelnen Fabrikationsphasen auch immer ein Mann seinen Apparat beaufsichtigen muß; denn das Alleinlassen von z. B. Destillationsanlagen kann gelegentlich zu großen Unzukömmlichkeiten führen (Ueberschäumen, Einfrieren der Kühler usw.).

Ob der Bau der einzelnen Anlagen im wesentlichen im horizontalen oder vertikalen Sinn gehalten wird, ist ausschließlich durch die örtlichen Verhältnisse und durch die für den Bau zur Verfügung stehenden Mittel bedingt. Im allgemeinen kann davon ausgegangen werden, daß ein Aufstellen der Apparate und Behälter möglichst nebeneinander die geringsten Anlagekosten verursacht, während ein Zusammendrängen auf geringste Grundfläche und möglichste Anordnung der Apparate und Behälter übereinander die geringsten Betriebskosten und die bequemste Bedienungsmöglichkeit mit sich bringt. Auch die Art der verwendeten Apparate wird einen gewissen Zwang auf deren Anordnung ausüben, denn man wird z. B. Fettspaltungsautoklaven nur auf den Erdboden stellen, ebenso direkt befeuerte Fettsäuredestillierblasen. Andererseits wird man z. B. indirekt beheizte Destillierblasen und Twitchellbottiche vorteilhaft so hoch stellen, daß die Entleerung dieser Apparate bequem in einen oder eventuell mehrere tiefer stehende, wegen der Ueberlaufgefahr am besten stufenförmig angeordnete Behälter erfolgen kann.

Dem von mancher Seite gepriesenen Ideal, die Rohware im Fabriksbetrieb an die höchste Stelle zu bringen und den Fabrikationsgang so anzuordnen, daß der Lauf des Gutes bis zur Fertigware ausschließlich unter Ausnutzung des natürlichen Gefälles erfolgt, wird man im Interesse einer wirtschaftlichen Bauweise niemals oder nur in den seltensten Fällen entsprechen können. Ebenso unrationell und unmöglich wird es sein, unbedingt alle Apparate und Behälter nebeneinander auf den Erdboden zu stellen, wie das z. B. in einfachen kolonialen Oelmühlen der Fall ist, und durch mechanische Fördervorrichtungen das Material aus einem Behälter oder Apparat in den anderen zu bringen. Es werden hier die Fabrikbaupraxis des Baumeisters und des erfahrenen Technikers zusammenwirken müssen, um unter Berücksichtigung der örtlichen und wirtschaftlichen Verhältnisse und der technologischen Bedingungen das jeweils Günstigste zu schaffen.

Bei der Anordnung der Apparate übereinander ist es sehr zweckmäßig, auf durchgehende Zwischenböden zu verzichten, die Apparate selbst nur auf Eisenkonstruktionen zu stellen und durch Laufstege und Bedienungspodeste zu verbinden. Es werden dadurch sehr günstige Lichtverhältnisse, in erster Linie aber eine sehr günstige Beobachtungsmöglichkeit für die Aufsichtsorgane geschaffen.

Allerdings setzt man sich bei diesem Bestreben oft in schweren Gegensatz zu den Besorgnissen der Feuerwehren, die davon aus-

gehen, daß schwer belastete, nicht feuersicher ummantelte Eisenkonstruktionen im Feuer in kürzester Zeit in glühendem Zustand zusammenbrechen.

Eine möglichst dichte Anlagerung des Fabrikationsraumes an das Kesselhaus ist deshalb wünschenswert, weil Dampf und Heißwasser für auf diesem Wege beheizte Apparate unter möglichst geringen Wärmeverlusten an die Nutzungsstelle gebracht werden sollen. Nach Möglichkeit wird man etwa vorhandene Heißwasseröfen und Dampfüberhitzer selbstverständlich in das Kesselhaus legen, auch schon, um für diese Feuerstellen keinen besonderen Heizer einstellen zu müssen.

Daß im Innern des Fabrikationsraumes aus Gründen der Feuersicherheit offene Feuer ausgeschlossen sein müssen, ist selbstverständlich, und sofern Destillierblasen direkt befeuert werden sollen, wird man zweckmäßig die Feuerung von einem feuersicher abgeschlossenen Nebenraum aus bedienen.

Ein Ausblasen und Lagern größerer Mengen Rohware sollte auf keinen Fall im Fabrikationsraum selbst stattfinden; denn der Ausblasedampf wird nicht nur die Arbeiter belästigen, sondern auch nachteilig auf die an den Apparaten vorhandenen Feinarmaturen und Meßapparate einwirken und auch verhindern, daß im Fabrikationsraum die so sehr empfehlenswerte Sauberkeit und Ordnung herrscht. Ebenso soll das Lagern und Abfüllen destillierter Fettsäuren in einem gesonderten Raum oder womöglich Gebäude stattfinden.

Von einer Feuersgefahr bei der Fettsäurefabrikation kann nur bei der Destillation gesprochen werden; in erster Linie trifft das für die direkt befeuerten Destillierblasen zu, wo durch das unvermeidliche allmähliche Durchbrennen der gußeisernen Wandung gelegentlich Leckagen nach der Feuerung hin auftreten können. Im allgemeinen wird auch das keine katastrophalen Wirkungen haben, wie es manche Autoren, z. B. Lach[1]), erzählen, und diejenigen, welche die Darstellungen von ihm übernommen haben. Wer solche Leckagen schon beobachtet hat, wird wissen, daß sich in der Feuerung anfangs kleine, scharf gekennzeichnete Flammen von verbrennender Fettsäure zeigen, die bei richtiger Beobachtung sehr rasch entdeckt werden; sie können entweder durch Löschen der Feuerung mit Dampf gefahrlos gemacht werden, oder man läßt sie in vielen Fällen ruhig bis zur Beendigung der Charge ausbrennen. Bei den unter Vakuum stehenden Anlagen wird während des Vakuumbetriebes auch ein Ausfließen der Fettsäure nicht stattfinden, oder man wird derartige Gefährdungen noch vor Auftreten eines Brandes durch Absinken des Vakuums und an anderen Anzeichen erkennen.

Gefährlicher ist unter Umständen das Ablassen von sehr heißem Pech ins Freie, das bei Temperaturen von mehr als 300° C an der Luft sich entzünden kann. Hier plötzlich auftretende Entflammungen verjagen den betreffenden Arbeiter erfahrungsgemäß und können infolge des Offenbleibens der Ablaßhähne zu größeren Bränden führen.

---

[1]) Lach, Die Stearinfabrikation, S. 75.

Es haben sich auch schon beim Oeffnen von Hähnen am Dampfraum der nicht unter Vakuum stehenden Destillierblasen bei der Teerprüfung und dgl. austretende Fettsäuredämpfe stichflammenartig entzündet; Geistesgegenwart des Arbeiters und sofortiges Schließen des Hahnes haben wiederholt solche Zwischenfälle harmlos verlaufen lassen; entgegengesetzten Falles könnte derartiges Entflammen aber auch zu schweren Bränden führen. Bereitstellen von Sand oder von Handfeuerlöschapparaten zur Erstickung derartiger Flammen möglichst im Augenblicke des Entstehens ist um so wünschenswerter, als in Fettsäurefabriken in der Regel alles Holz und andere Brennbare derart mit Fett getränkt ist, daß auch eine kleine Flamme den Anstoß zu unlöschbaren Bränden geben kann.

Wenn bei der Besprechung der Feuersgefahr Lach[1]) auf Grund seiner älteren Erfahrungen auch erwähnt, daß gußeiserne Destillierblasen beim ersten Anheizen völlig zersprangen, so daß die ganze Füllung in Brand geraten mußte, so sind bei der fortgeschrittenen Gußtechnik derartige Befürchtungen schon seit Jahrzehnten durchaus nicht mehr am Platze. Es ist bestimmt unrichtig, derartig übertriebene Besorgnisse phantasievoller, längst verstorbener Autoren bedenkenlos von der einen Auflage eines Fachwerkes in die nächste, aus einem Buch in ein anderes zu übernehmen. Es dürfte keinen heute lebenden Stearintechniker geben, der eine beim Anheizen völlig zersprungene Destillierblase und eine daraus entstandene Feuersbrunst gesehen hat.

Die elektrischen Leitungen in Fettsäurebetrieben sind vom Standpunkt der Feuersicherheit nicht gefährlicher als in anderen Betrieben, da ja Fette und Fettsäuren einen hohen Flammpunkt haben und nicht etwa, wie explosive Lösungsmittel, durch Funken entzündet werden können. Besondere Sorgfalt ist den Leitungen nur zu widmen, weil Fette, Fettsäuren und deren Dämpfe sehr schädlich auf das Kabelmaterial und auf Schalt- und Kontaktvorrichtungen wirken. Insbesondere auch unvermeidbare Verunreinigungen der Schalter und Steckkontakte durch die mit Fett beschmutzten Hände der Arbeiter machen sich unangenehm bemerkbar, weil in Fettsäurefabriken stets Schwefelsäure von der Vorreinigung, der Twitchellspaltung, der Seifenzersetzung und eventuell der Azidifikation vorhanden ist und in dem Schmutz schon in Spuren mit Wasser ein leitendes Gemisch erzeugt; daher so häufig das Auftreten elektrischer Schläge beim Einschalten von Steckkontakten, bei der Bedienung von transportablen Handlampen und dgl. Es gehört nicht zu den Seltenheiten, daß Leute in den Fettsäurebetrieben schwere Schläge bekommen oder sogar an einem Eisengeländer festhängen, weil dieses durch Zerstörung der Isolation an irgend einer Stelle eines festen oder meist eines beweglichen Kabels unter Spannung steht. Steckkontakte und bewegliche Lampen sollten daher grundsätzlich vermieden werden. Für Fälle dringender Gefahr sollte ein Hauptschalter, plombiert oder unter Glas, allgemein zugänglich sein, um die Gesamtanlage augenblicklich

[1]) Lach, l. c.

stromlos machen zu können, während natürlich durch Ersatzlampen in Nebenschaltung eine Notbeleuchtung vorhanden sein soll und eine Gefahr durch plötzliche Verdunkelung des Arbeitsraumes vermieden werden muß. Bedeutung und Zweck dieses Sicherungsschalters sollte jedem in der Fabrik Beschäftigten ebenso klar gemacht werden, wie die des Feuermelders, da seine sofortige Betätigung noch viel wichtiger und lebensrettender sein kann als die des Feuermelders.

Bei der Lichtanordnung soll von dem Grundsatze ausgegangen werden, daß in einem Fabrikraum niemals genug Licht vorhanden sein kann; denn die Arbeiter der Nachtschicht werden durch grelle Beleuchtung am sichersten vor Schläfrigkeit und vor dem Verschwinden in düstere Ecken bewahrt. Meßapparate und dgl. sollen so scharf beleuchtet sein, daß sie auch ohne dichtes Herantreten abgelesen werden können. Fensteröffnungen werden erfahrungsgemäß häufig durch spätere Aufstellung von Behältern teilweise verdeckt, so daß häufig künstliche Beleuchtung an Stellen erforderlich ist, welche bei der Erstanlage nicht berücksichtigt waren; auch stellt sich oft erst im Betriebe die Notwendigkeit der Beleuchtung einzelner Apparate heraus.

In gewerbehygienischer Hinsicht ist die Fettsäurefabrikation insofern nicht ungünstig gestellt, weil in der Eigenart der Fabrikation liegende, unvermeidbare oder durch Prophylaxe nur schwer zu bekämpfende Erkrankungen nicht bedingt sind. Körperliche Schädigungen können nur durch dauerndes Einatmen von Fettsäuredämpfen, insbesondere den im Kokos- und Palmkernöl enthaltenen der niederen Fettsäuren verursacht werden; diese bestehen in einer tuberkuloseartigen Veränderung der Lungen. Uebrigens lassen sich diese Dämpfe durch geeignete Maßnahmen, auf die die Gewerbeaufsichtsorgane leider noch nicht immer genügend Wert legen, vermeiden.

Mehr belästigend als gesundheitsschädlich sind die üblen Gerüche, die von Tranen und schlechten tierischen Fetten, solchen, die in Fäulnis übergegangene Eiweiß- und Leimstoffe enthalten, herrühren. Beim Ausblasen und bei der Vorreinigung und schon beim Lagern solcher Fette kann Uebelkeit und Erbrechen auftreten, und die Geruchsvernichtungsanlagen, von denen später (S. 242) noch gesprochen werden soll, sind gegen diese, nur bei einzelnen Rohstoffpartien auftretenden Gerüche, die oft nicht zu fassen und abzusaugen sind, wirkungslos. Auch die Gewerbebehörden, die meist erst, nachdem die betreffende Partie längst verarbeitet ist, durch die Fabriknachbarschaft alarmiert, den Betrieb prüfen können, haben oft keine Möglichkeit, wirkungsvolle Vorschriften zu erlassen.

Betriebe, die mit Azidifizierung arbeiten, haben unter den Schwefeldioxyddämpfen schwerer zu leiden; denn wenn auch durch Verwendung geschlossener Azidifikatoren eine Ableitung der Schwefeldioxyddämpfe möglich gemacht wird, so ist die restlose Vernichtung des Gases doch nicht so einfach. In manchen ausländischen Betrieben wird das Azidifizieren noch in offenen Behältern mit Krückwerk unter stärkster Entwicklung von Fettsäure- und Dioxyd-

dämpfen im Arbeitsraum unter rücksichtsloser Exponierung der Arbeiter durchgeführt. Die Erfahrung hat übrigens gezeigt, daß auch bei Anwendung von Absauge- und Kondensationsvorrichtungen gerade bei der Azidifizierung manche Arbeiter freiwillig zur besseren Beobachtung des Vorganges sich den Dämpfen aussetzen und Schädigungen der Atmungsorgane fahrlässig herbeiführen. Die Ausrüstung der Arbeiter mit entsprechenden Gasmasken würde die Beobachtung der Reaktion bei Vermeidung jeder Gesundheitsschädigung ermöglichen, wenn die Abneigung gegen das Anlegen dieser Apparate nicht so groß wäre.

Gelegentliche Verletzungen durch Schwefelsäure kommen nicht nur beim Azidifizieren, sondern auch bei der Vorreinigung und an den übrigen Stellen, an denen mit Schwefelsäure, sei es auch nur mit sechziggrädiger, gearbeitet wird, vor. In recht vielen Fabriken ist es üblich, die Schwefelsäure zur Vorreinigung oder in den Twitchellbehälter mittels Kannen einzugießen. Man muß beobachtet haben, in welcher Weise dies häufig geschieht, und auch die wackligen Auftrittvorrichtungen, welche die Leute mit dem Schwefelsäureeimer in der Hand besteigen; es werden Leitern, teilweise ohne Sprossen, stehende oder liegende Ballons, zerbrochene Kisten o. ä. hierzu verwendet. Manchmal werden auch Eimer mit Schwefelsäure, um das Hochsteigen zu ersparen, über Kopfhöhe gehoben und in den Bottich geschüttet. Dort, wo ein Transport von Schwefelsäure nicht durch Rohrleitungen, sondern nur in offenen Eimern und dgl. vorgesehen ist, müßten die eben geschilderten Fahrlässigkeiten unbedingt vermieden und unter strengster Verantwortung der betreffenden Fabrikleitung gefordert werden, daß Arbeiter, die offene Gefäße mit Schwefelsäure tragen, nur vollständig feststehende Treppen, Podeste u. ä. betreten, die Schwefelsäuregefäße nie höher als zur Brusthöhe heben, niemals Treppenleitern oder Podeste betreten, unter denen andere Menschen sich befinden können und beim Abfüllen und Eingießen von Schwefelsäure stets Augenschutzvorrichtungen und möglichst auch Gummihandschuhe tragen. Jede Fabrik sollte übrigens von sich aus darauf sehen, daß das Tragen von Schwefelsäure in offenen Kannen durch Legen entsprechender Rohrleitungen vermieden wird; es ist dies auch ein Punkt, auf den die Gewerbeaufsichtsbehörden häufig nicht genügend Wert legen, obzwar diese Vorsichtsmaßnahme mit verhältnismäßig geringen Mitteln durchzuführen ist.

Nicht selten sind Verbrennungen durch heißes Pech aus den Destillierblasen, insbesondere dann, wenn pflichteifrige Arbeiter oder Meister bei den immer einmal vorkommenden Verstopfungen von Pechleitungen oder Ventilen Rohrleitungen teilweise abnehmen und Ventile durchzustoßen oder Rohrleitungen durchzublasen versuchen. Es sind Fälle bekannt, in denen Arbeiter ganze Ströme von plötzlich durchlaufendem, heißem Pech oder ausgeblasene Pechklumpen auf den Körper und leider sogar ins Gesicht bekamen.

Auch Fabriken, in denen größere Mengen von Kalk gelöscht werden, die dann zum Neutralisieren schwefelsaurer Wässer oder auch

zur Spaltung verwendet werden, ist die beim Kalklöschen vorkommende, insbesondere die Augen bedrohende Gefahr, die nicht unterschätzt werden darf, nicht außer acht zu lassen.

Für die Innenwände der Fabrikräume kommt nur Rohziegelbau ohne Verputz in Betracht, der getüncht wird, und zwar aus dem Grunde, der allgemein für den Bau von Fabriken maßgebend ist, nämlich wegen der Sichtbarkeit der Fugen. Wenn es natürlich auch nicht nötig ist, wie etwa in der Speisefettindustrie oder in manchen Luxusbetrieben, gekachelte und stets blank gewaschene Mauern zu haben, so ist es andererseits nicht nötig, daß die Mauern einer Fabrik für technische Fette oder Fettsäuren dauernd von übergespritztem Fett, Rußspuren herumstehender Lötlampen und dgl. beschmutzt sind.

Eine recht wichtige Frage ist die des Fußbodenbelags, nicht nur im Erdgeschoß, sondern auch in den Stockwerken.

Fettsäuren haben eine noch stärker zerstörende Wirkung auf Zementfußboden als Neutralfette. Nach mehrwöchentlicher Benutzung wird man dicke Schichten fett- und fettsäurehaltigen Betons von dem Fußboden abkratzen können. Es werden durch den Transport von Fässern und durch andere mechanische Zerstörungen Löcher in den Zementestrich geschlagen, in denen wegen des eindringenden Fettes dann bei Ausbesserungsversuchen der neue Zement nicht mehr gebunden wird. Auch gibt ein fettgetränkter Zementfußboden, auf den auch noch Wasser und die übrigen im Fabrikbetriebe unvermeidlichen Unreinlichkeiten gelangen, Anlaß zum Ausgleiten der Arbeiter und verwandelt sich oft stellenweise in einen zentimeterhohen Morast.

Der Belag des Fußbodens mit Mauersteinen hat noch größere Nachteile, weil der zwischen den Fugen befindliche Mörtel oder auch Zement durch Fett und Fettsäuren wieder herausgelöst wird, so daß einzelne Steine locker werden. Am besten bewährt haben sich Klinker, die mit säurefestem Kitt verfugt sind; flach liegende Klinker sind allerdings nicht hinreichend widerstandsfähig gegen das Aufschlagen schwerer Gegenstände, so daß man am günstigsten hochkant legt. — So praktisch ein solcher Fußbodenbelag ist, wird seine Legung doch in den meisten Fällen an den hohen Investitionskosten scheitern.

In den oberen Stockwerken wird man nach Möglichkeit feste Fußböden vermeiden und sich, wie bereits erwähnt, auf Laufstege und Bedienungspodeste beschränken. Hierfür kommt Riffelblech oder Bohlenbelag in Frage. Riffelblech ist teurer als Bohlenbelag und hat den Nachteil des Dröhnens im ganzen Gebäude, wenn Arbeiter mit Holzschuhen darauf gehen. Holzbelag wiederum läßt sich nicht so leicht rein halten; beim Abkratzen mit Schabeisen wird Holz beschädigt und mit der Zeit unbrauchbar; auch gleitet man auf ölgetränktem Holz leichter als auf Riffelblech. Das gleiche gilt auch hinsichtlich der Treppen.

Für die Anlage von Geländern u. ä. sind bau- und gewerbepolizeiliche Vorschriften maßgebend, und es ist eigentlich selbstverständlich, daß nach Möglichkeit für die Sicherheit der Arbeiter und der in

den Fabrikräumen Verkehrenden gesorgt werden muß, damit sie nicht durch ungeschützte Oeffnungen in tiefstehende Behälter oder von ungesicherten Aufstiegen herabstürzen können. Ein Betriebsleiter, der nicht nur bei Neu-, sondern auch bei Um- und Erweiterungsbauten von diesem Standpunkt ausgeht, wird auch mit den Aufsichtsbehörden nicht in Konflikt geraten und wird auch noch über deren Vorschriften hinausgehen. Ein Zuviel in dieser Hinsicht kann nie schaden, zumal bekanntlich bei Unglücksfällen nie die Firma die moralische oder materielle Schuld tragen will, sondern stets ein Prügelknabe gesucht wird.

In gleicher Weise ist streng darauf zu achten, daß Treibriemen und bewegte Teile von Maschinen so sicher umkleidet sind, daß sie nicht fahrlässig mit den Händen berührt werden können und daß sie nicht lose Kleidungsstücke erfassen und in ihre Bewegung mitnehmen.

Pumpen und Motore sollen nach Möglichkeit nicht auf den Fußboden gestellt werden, wo sie erfahrungsgemäß am leichtesten verschmutzen; Elektromotore sollen nicht unter häufig überlaufenden Oelbehältern oder unter leckenden Rohrleitungen Platz finden. Wenn auch in der Regel in Fettsäurebetrieben eingekapselte Motore verwendet werden, so sind auch diesen gelegentliche äußere Fettbrausebäder nicht zuträglich.

Ventile, Hähne, sowie überhaupt alle häufiger zu bedienenden oder zu kontrollierenden Armaturen sollen in bequemer Handhöhe bzw. Augenhöhe angebracht sein, und es wird sich oft vorteilhafter erweisen, kurze Umwege mit Rohrleitungen zu machen oder an sich unmotivierte Schwanenhälse anzubringen, nur um ein zu bedienendes Stück bequem zugängig zu machen, als jedem Arbeiter Kletterkunststücke beim Bedienen der Apparatur zuzumuten[1]).

Ventile und Hähne sollen aber nicht nur wegen der leichten Bedienung zugängig sein, sondern auch leicht auswechselbar sein, so daß es nicht vorkommen kann, daß ein anderer Rohrstrang, der an einem Ventil vorbeiführt, erst abmontiert werden muß, um das Ventil austauschen zu können.

Unbedingt lecksichere Absperrorgane gibt es im allgemeinen nicht; deshalb soll man womöglich darauf achten, daß Oelhähne nicht über isolierten Dampfleitungen liegen, so daß durch Lecken die Isolierung mit Oel getränkt wird. Verfasser ist ein Fall bekannt, daß aus der undicht gewordenen Rohrverbindung einer Druckleitung ein Luftstrom gegen ein danebenliegendes isoliertes Dampfrohr blies, so daß das von der Isolierung aufgesogene Oel in der Hitze durch den gebläseartig wirkenden Luftstrom zum Glimmen kam; ein in der

[1]) Verf. erinnert sich an den früheren Inhaber einer Fabrik in der Nähe von Hamburg, der bei Neuanlagen und Umbauten stets anordnete: „Der Mann soll auf eine Leiter klettern oder auf dem Bauch liegen, wenn er einen Hahn drehen will, dann wird er der Bedienung mehr Aufmerksamkeit zuwenden müssen.“

Nähe liegendes Brett fing dadurch auch noch Feuer, und nur durch einen Zufall wurde ein Fabrikbrand verhütet.

Ueber die allgemeine Lage der Rohrleitungen ist bereits an früherer Stelle gesprochen worden; erwähnt soll nur noch werden, daß es sich nach Möglichkeit empfiehlt, Dampf-, Wasser- und, sofern dies zweckmäßig erscheint, auch Fettleitungen, die nach verschiedenen Stellen führen, als Ringleitungen auszubilden, damit durch Reparaturen oder Störungen an irgend einer Stelle des Rohrstranges die Förderfähigkeit der betreffenden Leitung nach den anderen Stellen nicht unterbunden wird. Daß Rohrleitungen in den Schellen bei Mauerdurchgängen und dgl. nicht festgelegt werden dürfen, ist bereits S. 29 erwähnt worden, doch kann darauf mit Rücksicht auf die in der Praxis gerade in dieser Beziehung vorkommenden Fehler nicht häufig genug hingewiesen werden.

Die Frage nach der zweckmäßigsten Art der Verbindungen und Abzweigstellen, sowie der Reservestutzen, die noch vor einigen Jahren bei der Disponierung von Rohrsystemen eine große Rolle gespielt hat, kann heute in den Hintergrund treten; man wird nur in Ausnahmefällen und bei Rohrleitungen, die in absehbarer Zeit abgenommen oder ausgewechselt werden sollen, an Muffen- oder Flanschenverbindungen denken. Man wird auch nur mehr selten die früher für selbstverständlich gehaltenen blind geflanschten Reservestücke, wie T- und Kreuzstücke, vorsehen. Zweckmäßig werden heute nur geschweißte Rohrstränge verlegt, und bei später erforderlich werdenden Zweigleitungen ist das Brennen eines Loches und das Anschweißen eines Ansatzstückes eine Kleinigkeit.

Vom Standpunkt der möglichsten Zeit- und damit auch Kostenersparnis ausgehend, wird man auch soweit als möglich das Rohrbiegen vermeiden und durch Verwendung von heute im Handel befindlichen Krümmern, die in entsprechende Stücke zerschnitten und wieder aneinander geschweißt werden, allen erforderlichen Leitungswegen folgen können. Wenn derart zusammengeschweißte Rohrleitungen nicht immer allen Schönheitsansprüchen genügen, so kann dadurch der Zeit- und Kostenaufwand des Heißmachens der mit Sand gefüllten Rohre erspart werden, und, besonders bei isolierten Rohrleitungen, spielt das unschöne Aeußere keine Rolle.

Besonders wichtig für die Fettsäurefabriken ist die Frage des Warmhaltens von Leitungen, zumal der Schmelzpunkt von Neutralfetten im allgemeinen um etliche Grade niedriger liegt, als der der zugehörigen Fettsäuren. Das Erstarren von Fetten und Fettsäuren in Rohrleitungen ist eine ebenso bekannte wie unerfreuliche Erscheinung, gibt zu Betriebsstörungen Anlaß und insbesondere dazu, daß das Bedienungspersonal schwer davon abzuhalten ist, eingefrorene Fettleitungen mit der Lötlampe aufzutauen.

Im wesentlichen kann man drei Arten der beheizten Rohrleitungen unterscheiden, und zwar das Verlegen von dünneren Dampfrohren im Innern der Fettleitungen, das Ummanteln von Fett-

leitungen mit Dampfrohren von größerem Durchmesser, und die Verlegung von Dampfleitungen dicht an oder um die Fettleitung. Das Verlegen der üblichen ca. 50 bis 80 mm starken Fettleitungen im Innern noch weiterer Dampfleitungen wird praktisch in den seltensten Fällen in Frage kommen, weil einerseits die Materialkosten, andererseits

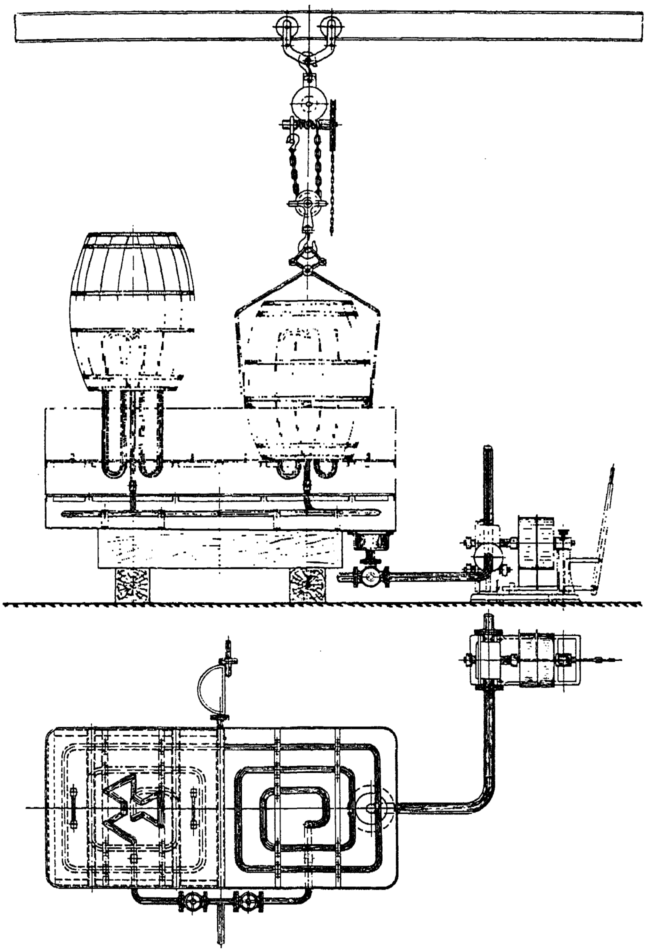


Fig. 88. Ausschmelzeinrichtung für feste Fette.

seits die Montage sehr teuer werden; man wird dies höchstens bei kurzen Leitungen, z. B. Pech- und Teerleitungen der Destillierblasen so durchführen. Auch das Einlegen dünner Dampfleitungen in das Innere von Fettleitungen ist nicht empfehlenswert wegen eventueller innerer Leckagen, die schwer zu finden und zu beseitigen sind. Praktisch wird man dünne Dampfleitungen entweder dicht unterhalb der Fettleitungen legen und die Röhren mit leichten Schellen aneinander

fesseln, oder man wird dünne Kupferrohre in langen Windungen um die Fett-(Fettsäure-)leitung herumwickeln, was wohl etwas teurer kommt, aber insbesondere bei Stearinleitungen bessere Erwärmung gewährleistet. Man wird bei diesen Heizdampfleitungen nur die Bildung von Wassersäcken an einzelnen Stellen und auch das Ansammeln von Kondenswasser verhüten müssen.

Im Interesse der Wärmeökonomie größerer Betriebe dringend erforderlich ist die richtige Isolierung nicht nur bei Rohrleitungen für geschmolzene Fette, sondern auch für alle Behälter und Apparate, in denen Fettstoffe warmgehalten oder aus fabrikatorischen Gründen erwärmt werden müssen. Wenn auch die richtige Isolierung mit gutem Material in der Herstellung durchaus nicht billig ist und sich erst nach einiger Zeit amortisiert, so muß doch, sowie die Aufstellung der gegen Wärmeverluste zu schützenden Anlagen beendigt ist, deren Isolierung vorgenommen werden. Man wird die Wahl der Isoliermasse dem Verwendungszweck, d. h. der zu erhaltenden Temperatur anpassen müssen. Zum Schutze des üblichen Betriebsdampfes gegen Kondensation, zum Schutze von Leitungen und Behältern gegen zu rasches Abkühlen wird die übliche Kieselgurisolierung in der Regel genügen. Apparate, die höher erhitzt werden sollen, z. B. Fettsäuredestillierblasen, Hochdruckautoklaven, Leitungen für überhitzten Wasserdampf und überhitztes Wasser usw. wird man mit Diatomitsteinen oder ähnlichem Material umkleiden. Man wird von der die Isolierung ausführenden Firma am besten Garantien dafür verlangen, daß bei einer Temperatur der Gefäße von 200 bis 300° C die äußere Temperatur des Schutzmantels nicht mehr als Handwärme beträgt. Als Schutz der Isolierung gegen Verunreinigung mit Fett, wovor die Isolierung auch aus anderen Gründen (siehe oben) geschützt werden soll und wodurch die Isolierfähigkeit der Masse in bedeutendem Maße leidet, ist das Bestreichen der Gewebebandage mit einem guten Asphaltlack empfehlenswert.

Stellen an Apparaten und Rohrleitungen, die erfahrungsgemäß öfter besichtigt werden müssen, sollen nicht blindlings überisoliert werden; denn bei gelegentlichem Freilegen wird die Zerstörung stets größer sein, als man anfänglich erwartet hatte. Man wird also z. B. Nietköpfe der Autoklaven, Flanschen von Destillierblasen nicht einfach überisolieren, sondern durch abnehmbare Isolierungen (Asbestmatratzen) schützen.

Manchmal wird es im Betrieb auch vorkommen, daß in im ersten Augenblick sinnwidrig erscheinender Weise Behälter, die nicht zum Bewahren der Wärme, sondern zur Abkühlung bestimmt sind, mit einem Isoliermantel versehen werden müssen. Es kann sich z. B. um die Pechsammelbehälter bei der Fettsäuredestillation handeln, in denen das bis zu 300° heiße Pech möglichst rasch auf Abfülltemperatur gebracht werden soll; um zu verhindern, daß durch Berühren der heißen Gefäßwände Verletzungen des Bedienungspersonals vorkommen, wird man derartige Gefäße mit einem, wenn auch dünnen Wärmeschutzmantel umgeben.

Wenig Bedeutung wird oft in Fabriken der Kennzeichnung der verschiedenen Leitungen beigemessen. Man sieht, besonders bei länger in Betrieb befindlichen Fabriken eine unendliche Anzahl von Rohrleitungen, da sich immer wieder neue im Interesse der Fabrikationsökonomie erforderlich machen. Meist kennen aber nur die an einem bestimmten Teil der Fabrik befindlichen Arbeiter und Vorarbeiter den Zweck der einzelnen Rohrstränge, so daß oft unliebsame Verwechslungen bei Umlegung des Bedienungspersonals vorkommen. Betriebsbeamte und Betriebsleiter, die nicht ununterbrochen mit der Bedienung von Leitungen beschäftigt sind, wissen häufig bestimmt nicht, woher die eine oder andere Leitung kommt und wohin sie führt. Das macht sich dann unerfreulich bemerkbar, wenn bei Betriebskontrollen oder Neuerungsversuchen der Chemiker oder Betriebsleiter selbst tätig in den Betrieb eingreift. Es ist deshalb dringend zu empfehlen, nicht nur die verschiedenen Leitungen durch verschiedenfarbigen Anstrich zu kennzeichnen, sondern auch an einzelnen Stellen Tafeln anzubringen, an denen der Weg der Leitung durch ein Stichwort ersichtlich gemacht ist. Um die Farbenpracht der Fabrik nicht ins Ungemessene zu steigern und auch Anstrichreparaturen zu vermeiden, können alle Leitungen in der üblichen grauen Farbe gehalten, hingegen die erwähnten Leitungstafeln an auffälligen Stellen in verschiedenen Farben angebracht werden.

Wenig Beachtung wird leider in vielen Fällen der Gewichtsmessung der bewegten Fettstoffe geschenkt. Es kommt gar nicht selten vor, daß in einer Fettsäurefabrik das Eingangsgewicht der Rohstoffe aus den Einkaufsfakturen entnommen wird, und daß bis zum Verwiegen der verkaufsfertigen Ware in den Versandbehältern keine Zwischenkontrolle vorhanden ist. Jede Kontrolle über mechanische oder chemische, gewollte oder ungewollte Betriebsverluste wird dadurch unmöglich, und es wird sich nur bei Aufstellung der Jahresbilanz, bei welcher es auf Feststellung einiger tausend Kilo mehr oder weniger, die als Behälterreste auftreten, nicht ankommt, ein Ausbeutedurchschnitt errechnen lassen. Der erste Fehler in dieser Hinsicht wird oft schon dadurch begangen, daß das wirkliche Gewicht der Rohware mit dem bezahlten Fakturengewicht nicht immer übereinstimmt; jedem Praktiker sind die Taradifferenzen der Versandgefäße (die oft mit Originaltara in Ansatz gebracht werden) bekannt; in jeder besser geleiteten Fabrik werden allerdings immer die Bruttogewichte wegen der Verwiegungsdifferenzen oder der Leckageverluste nachgeprüft werden; nicht immer aber die Tara der Fastage zur Feststellung der Nettogewichte der in den Betrieb gegangenen Rohware.

Das Messen der aus den Versandgefäßen ausgeblasenen Rohstoffe in den Lagerbehältern hat vom Gesichtspunkte der Betriebskontrolle nicht viel praktischen Zweck, denn das Fett wird hier viel Kondenswasser des Ausblasedampfes enthalten, aber auch die unregelmäßige Zusammensetzung der für die Fettsäure-Industrie häufig in Betracht kommenden Rohstoffe, der Soapstocks, Abfallfette usw., besonders in

bezug auf den Wassergehalt, wird die gewichtsmäßige Festlegung der in den Betrieb gelangenden wasserfreien Fettsubstanz nicht ermöglichen. Der durch Probenahme aus einer größeren Anzahl Fässer festgestellte Wasser- und Schmutzgehalt dieser Rohstoffe wird stets nur ein kommerzielles Lotteriespiel sein, und es wird niemals sicher sein, ob ein Posten von einigen hundert Barrels Soapstock oder Abfallfett, mögen die zur Untersuchung gelangten Proben auch von drei vereidigten Handelschemikern gezogen und untersucht sein, wirklich nur die beispielsweise gefundenen 1½ % Wasser enthält oder etwa 3%, die dann als Betriebsverlust aufgefaßt werden. Beim Jahresdurchschnitt wird das allerdings weniger ins Gewicht fallen, denn

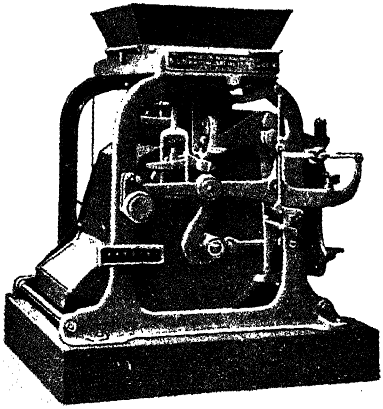


Fig. 89. Automatische Oelwaage.
(C. Reuther & Reiser G. m. b. H., Hennef a. d. S.)

nach mathematischen Grundsätzen der Wahrscheinlichkeitslehre wird der Wassergehalt der verschiedenen Rohfettpartien gleicher Art im Durchschnitt einer größeren Anzahl in demselben Maße zu hoch wie zu niedrig genommen werden.

Aus allen diesen Gründen wird es sich daher empfehlen, gewichtsmäßig die Mengen erst n a c h der Vorreinigung festzustellen unter Berücksichtigung eines eventuell analytisch für jede Einkaufspartie getrennt festzustellenden Wassergehalts[1]). Im allgemeinen wird man die Messung entweder durch empirische Bestimmung des

[1]) In dieser Beziehung wird in der auf die Verarbeitung von Abfallstoff aufgebauten Fettsäure-Industrie viel weniger genau gearbeitet, als in der Oelindustrie, bei der die gesamten Oelmengen entweder in amtlich geaichten Behältern, bei denen selbst das Volumen der Heizschlangen berücksichtigt ist und für welche Temperaturtabellen ausgearbeitet sind, gemessen werden oder auf die Weise, daß selbst Reservoire bis zu 100 000 kg Inhalt auf Waagevorrichtungen aufgebaut sind, die auf wenige kg genau gehen.

Fassungsraumes unter Verwendung von Meßlatten bei Berücksichtigung der jeweiligen Temperatur vornehmen, oder in den bekannten Oelwagen, wie z. B. eine in der Fig. 89 dargestellt ist.

Auf diese Weise wird sich feststellen lassen, wieviel von mechanischen Beimengungen freier, trockener Rohstoff, d. h. frei von Wasser und Schmutz, in den Betrieb gekommen ist.

In den Destillationsbetrieben wird sich empfehlen, auf dieselbe Weise auch die zur Destillation vorbereitete Fettsäure vor dem Eintritt in die Destillierblase gewichtsmäßig festzustellen. Man wird so auch den Spaltverlust und den etwaigen Azidifizierungsverlust ermitteln können, der nicht für alle Rohstoffe derselbe ist und der für die Zweckmäßigkeit der Verarbeitung des einen oder anderen Rohstoffes maßgeblich ist. Ein sicherer Rückschluß auf die Glyzerinausbeute wird sich, besonders bei der Verarbeitung von Abfallfetten und Soapstocks, nicht ziehen lassen.

Auch die Lagerbehälter für Fertigware sind mit irgendwelchen Maßeinteilungen zu versehen; unsinnig ist natürlich, an Behältern für festwerdende Fettstoffe Wasserstandsgläser zur Messung der Flüssigkeitshöhe anzubringen, wie das immer hier und da vorkommt.

Waren die bisherigen Ausführungen den produktiven Einrichtungen der Fettsäurefabrikation gewidmet, so sollen noch kurz die nicht minder wichtigen, aber unproduktiven Einrichtungen der Unschädlichmachung von Abwässern und Abgasen besprochen werden. Die Behandlung der Abwässer geht von zwei Gesichtspunkten aus: der Rückgewinnung von Fettstoffen, die verwertbar sind, und der Unschädlichmachung vor dem Ablassen in die öffentliche Kanalisation oder in Flußläufe. Die Behandlung der Abgase hat für den Fabrikbetrieb selbst dagegen kein Interesse und muß nur unter dem Zwang behördlicher Vorschriften durchgeführt werden.

In den Abwässern finden sich die emulgierten Fetteile, die mit den Kondenswässern der Ausblasevorrichtungen, mit den Waschwässern der verschiedenen Reinigungsstadien und bei der äußeren Reinigung der Fabrikräume abfließen und versehentlich in Ableitungen gelangte Fettreste. Im allgemeinen kann man von dem Grundsatz ausgehen, die Abwässer, sofern sie fetthaltig sein können, vor dem Abfließen in die öffentliche Kanalisation oder in Flußläufe durch ein Klärsystem gehen zu lassen. Bis zu diesem Klärsystem wird man nach Möglichkeit nicht die üblichen Abwasser-Tonrohre verwenden, sondern mit Riffelblech abgedeckte, gemauerte Rinnen, die, soweit schwefelsaure Abwässer in Frage kommen, am besten mit Bleiblech ausgekleidet sind. Tief unter Flur liegende geschlossene Abwasserleitungen verstopfen sich nicht selten mit Fettpfropfen, besonders wenn etwa durch unerwartete Leckage eines Behälters oder durch unbedachtes Offenlassen eines Hahnes ein verhältnismäßig größerer Posten Fett in diese Leitung gelangt. Das Bedienungspersonal wird derartige Vorfälle, besonders wenn sie nachts vorgekommen sind, nicht melden, und man steht am nächsten Tag vor

dem Rätsel der verstopften Abflußleitung, die dann mit allen Behelfsmitteln durchzustoßen versucht wird, bis man in verzweifelten Fällen zum Aufreißen eines oft großen Teiles des Hofes oder des Estrichs im Fabrikgebäude gehen muß. Sind die Abflüsse aber möglichst auf dem Erdboden oder in dicht darunter geführten Rinnen verlegt, so ist das Oeffnen und Reinigen eine Kleinigkeit.

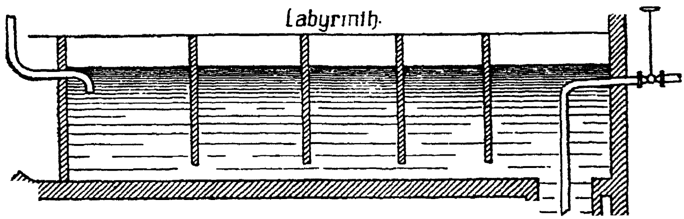


Fig. 90. Gemauerte Absetzgrube für fetthaltige Fabrikabwässer.

Die Abwasserleitung mündet in eine Grube, die je nach der Größe der Fabrikation dimensioniert sein muß und die durch Ueberlaufschotten in verschiedene Kammern geteilt ist. Ein Beispiel einer derartigen Absetzgrube ist in Fig. 90 gegeben.

Es gibt außerdem noch verschiedene andere Bauarten, wie z. B. die in Fig. 86 dargestellte, die alle auf dem Prinzip beruhen, daß der Strom der fetthaltigen Wässer gebrochen wird, um die Geschwin-

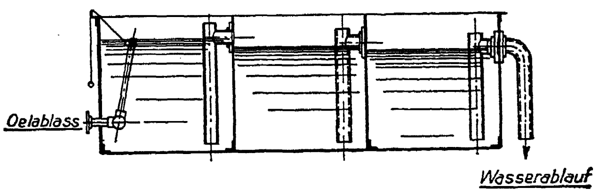


Fig. 91. Scheidereservoir für fetthaltige Abwässer mit einstellbarem kontinuierlichen Oelablauf.

digkeit durch Eintreten aus der kleinen Abflußleitung in die größeren Behälter zu verringern; dadurch muß das Fett in die Höhe steigen und sich an der Oberfläche ansammeln. In vielen Fällen, besonders bei der Verarbeitung übelriechender Abfallfette, wird dann das so von der Hauptmenge des Fettes befreite Wasser über Koksgruben geleitet, in denen der Koks nicht nur die letzten Fettspuren, sondern auch teilweise Riechstoffe zurückhält; in Fabriken, in denen Koksfeuerungen vorhanden sind, wird das besonders zweckmäßig und ohne Schwierigkeiten durchzuführen sein.

Von der Vorreinigung und evtl. der Azidifikation her werden Fabrikabwässer auch Schwefelsäure enthalten, die auf keinem anderen Wege als durch Fällung mit Kalk entfernt werden kann. Diese Be-

handlung erfolgt erst nach der Befreiung vom Fett; der gebildete Gipsschlamm darf nicht mit den Abwässern abgeführt werden, sondern muß sich in Gruben absetzen (Klärbecken) und aus diesen von Zeit zu Zeit entfernt werden.

Die Entfernung der Abgase muß für jeden Fabrikbetrieb gesondert behandelt werden, und zwar individuell nicht so sehr nach der Art des Betriebes und der Art der verarbeiteten Rohstoffe, als nach der Empfindlichkeit und Beschwerdeenergie der Anwohner und nach dem Eingreifen der Gewerbebehörden. In der Fettsäurefabrikation treten übelriechende und schädliche Gase, abgesehen von der Lagerung in Fastagen besonders im Sommer, in allen vier Betriebsperioden, besonders bei der Verarbeitung minderwertiger tierischer Fettstoffe auf: beim Ausblasen und Ausdämpfen der Fässer, bei der Vorreinigung und Spaltung, bei der Azidifizierung und bei der Fettsäuredestillation. Die Intensität der Gerüche ist selbstverständlich von der Art der verarbeiteten Fette abhängig und bei der Verwertung tierischer Fette wesentlich stärker als bei der von pflanzlichen; es ist dies darauf zurückzuführen, daß tierische Eiweißstoffe bedeutend schneller in Fäulnis übergehen als Pflanzeneiweiß. Die bei der Tranverarbeitung in jedem Stadium auftretenden Gerüche sind bekannt.

Der Art nach kann man die Abgase der Fettsäurefabrikation einteilen in die mit Riechstoffen gesättigten Wasserdämpfe beim Ausblasen der Rohware und der Fettspaltung, in die der Hauptsache nach schwefligsauren Dämpfe der Azidifizierung und in die trockenen, unkondensierten Gase der Fettsäuredestillation, das sind niedere Fettsäuren, Akrolein, aldehyd- und ketonartige Verbindungen.

Dem verschiedenen Ursprung und der Zusammensetzung der Abgase entsprechend wird auch die Art und Apparatur zur möglichsten Unschädlichmachung verschieden sein müssen. Die bekannteste, älteste Anlage zur Geruchsvernichtung wurde von der Maschinenfabrik Sommer in Düsseldorf vorgeschlagen. Sie besteht im wesentlichen aus großen Trichtern, die über der Entstehungsstelle angebracht sind und die mit einem System weiter U-förmig angeordneter Rohre verbunden sind, die an ihrem anderen Ende in den Schornstein münden. Im Innern der U-förmigen Rohre sind an verschiedenen Stellen Düsen angebracht, durch die Wasser in möglichst feinem Strahl zerstäubt wird, wodurch die durch den Schornsteinzug beförderten Dämpfe so weit als möglich niedergeschlagen werden. Das sich im unteren Teil der U-Rohre ansammelnde Wasser wird in die Abwasserleitung geführt. Im Wasser nicht lösliche Dämpfe würden durch den Schornstein ins Freie gelangen. Eine derartige Anlage ist in Fig. 92 dargestellt.

Auf ähnliche Weise können die bei der Fettspaltung entstehenden Dämpfe, die ebenfalls meist durch Wasser niedergeschlagen werden können, vernichtet werden.

Bei der Autoklavenspaltung ist es der durch das sogenannte Schnüffelventil entweichende regelmäßige Dampfstrom, der sich un-

angenehm bemerkbar macht, und der am besten in einem kleinen Schlangenkühler kondensiert wird. Noch unangenehmer für die Umgebung sind die beim Ausblasen der Autoklaven entstehenden Gerüche; zu deren Vernichtung besonders geeignete Vorrichtungen sind u. a. die folgenden: Die Autoklaven werden zweckmäßig in geschlossene Gefäße oder durch Rückflußkühler ausgeblasen, wobei entweder der Rückflußkühler an ihrem oberen Ende mit einer weiteren Waschvorrichtung verbunden ist, von welcher die Gase entweder in den Schornstein oder unter die Feuerung geleitet werden, oder aber, falls der Autoklav durch ein geschlossenes Zwischengefäß ausgeblasen wird, ist dieses an die eben erwähnte Leitung anzuschließen (s. a. S. 95).

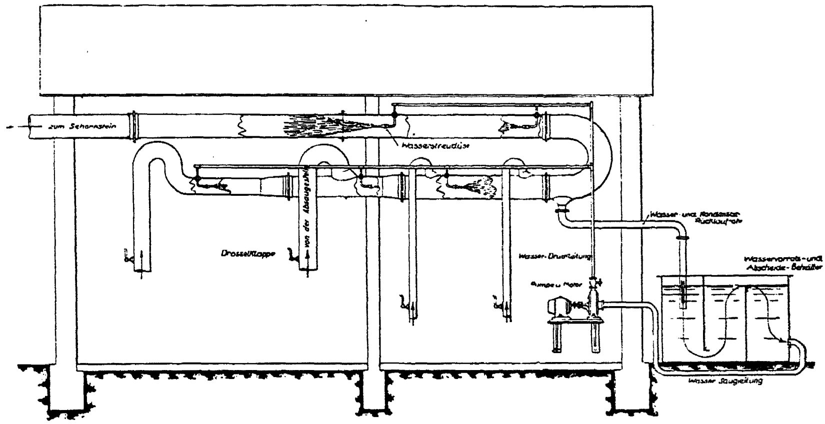


Fig. 92. Schema einer Geruchsvernichtungsanlage der Firma Heinrich C. Sommer Nachf. in Düsseldorf.

Bei der Twitchell-Spaltung entwickeln sich dauernd Dämpfe, so daß im Deckel des Spaltbottichs ein 80 bis 150 mm weites Abzugrohr angebracht sein muß, das dann in eine Vorrichtung, ähnlich der beschriebenen S o m m e r schen oder durch einen mit Raschigringen oder ähnlichen Absorptionskörpern oder mit Koks gefüllten, mindestens 300 mm weiten und einige m hohen Turm geleitet wird, in welchem im Gegenstrom Wasser, Lauge oder Kalkmilch herabrieselt.

In der Regel wird das Waschen der erwähnten Dämpfe mit Wasser genügen und genügen müssen, weil eine Behandlung mit Laugen zwecks Absorption der niederen Fettsäuren für den regelmäßigen Betrieb, auch bei wiederholter Verwendung bis zur Sättigung, zu teuer kommt oder bei Verwendung des billigen Kalkes unangenehme Schlammbildung verursacht.

Häufig wird unrichtigerweise vorgeschlagen und manchmal auch von Gewerbeaufsichtsorganen gefordert, übelriechende Abdämpfe unter die Kesselfeuerung zu leiten und so vor dem Eintritt in den Schornstein zu verbrennen, weil gelegentlich die direkt durch den

Schornstein abgeleiteten Dämpfe in mehr oder weniger großer Entfernung wieder je nach der Windrichtung und dem Luftdruck zu Boden sinken. Die Verbrennung der Gase unter dem Kesselfeuer scheint sehr naheliegend, hat aber doch wesentliche Nachteile; abgesehen davon, daß die Regulierung des Zutritts der Verbrennungsluft gestört und der Kontrolle des Heizers entzogen ist, besonders wenn die Abgase nicht durch den natürlichen Zug unter die Feuerung gefördert werden, sondern durch einen Ventilator, hat es sich auch gezeigt, daß die kalten Dämpfe unverbrannt das Feuer durchstreichen. Es müssen daher die Gase der Abdampfleitungen vorher in einem besonderen Ofen erhitzt werden, so daß sie in heißem Zustande in die Kesselfeuerung kommen und dort verbrennen, wodurch aber natürlich die erwähnten Störungen bei der Luftzuführung nicht beseitigt werden. Als ultima ratio wird man in schwierigen Fällen eine besondere Feuerstelle schaffen müssen, durch welche die Abgase zuerst erhitzt und dann an derselben Stelle verbrannt werden.

Gegen das Zurückschlagen der Flammen werden die Abgasleitungen durch Drahtsiebe nach dem Prinzip der Davyschen Sicherheitslampe geschützt werden müssen. Ueberdies sollen an verschiedenen Stellen der Abgasleitungen Ventilklappen aufgelegt sein, die bei einem eventuellen Rückschlagen der Flamme durch den Gasdruck hochgeklappt werden. Zweckmäßig haben sich auch an Stelle dieser Ventilklappen dünne Bleibleche bewährt, die bei jeder plötzlichen Drucksteigerung in der Abgasleitung sofort reißen; sie schließen im normalen Betrieb dichter als Ventilklappen und geben auch leichter nach. Besonders wichtig sind diese Vorsichtsmaßregeln, wenn die Abgase durch einen Ventilator nach der Verbrennungsstelle geschafft werden, da durch Rückschlagen der Flamme in einen großen Ventilator schon großes Unheil angerichtet wurde.

Wenn auch dieses System der Waschung, Erhitzung und nachfolgenden Verbrennung der übelriechenden Dämpfe in vielen Fällen genügt, so wird es dort vollständig versagen, wo unverbrennbare Gase entstehen, das sind in erster Linie die schwefligsauren Reste der Dämpfe, die bei der Azidifizierung und noch mehr bei der Zersetzung der sulfonierten Fettsäuren durch Kochen mit Wasser entstehen; aus den hierbei entwickelten Dämpfen können durch Waschen, Kondensieren und Verbrennen wohl die mitgerissenen Wasserdämpfe, Fettsäuredämpfe und anderen organischen Bestandteile vernichtet werden, niemals aber das enthaltene Schwefeldioxyd, das unangetastest durch die Feuerung in den Schornstein und durch diesen in die Umgebung kommen wird. Wenn also aus irgendwelchem Grunde diese Schwefeldioxydgase nicht durch den Schornstein, der häufig für diese Zwecke nicht hoch genug sein wird, gelangen dürfen, so müssen sie durch Waschen mit Kalkmilch trotz der damit verbundenen, bereits erwähnten Uebelstände und Kosten beseitigt werden.

Aber auch bei der Fettsäuredestillation bilden sich unkondensierbare Gase, die wohl in der Theorie verbrennungsfähig wären, die

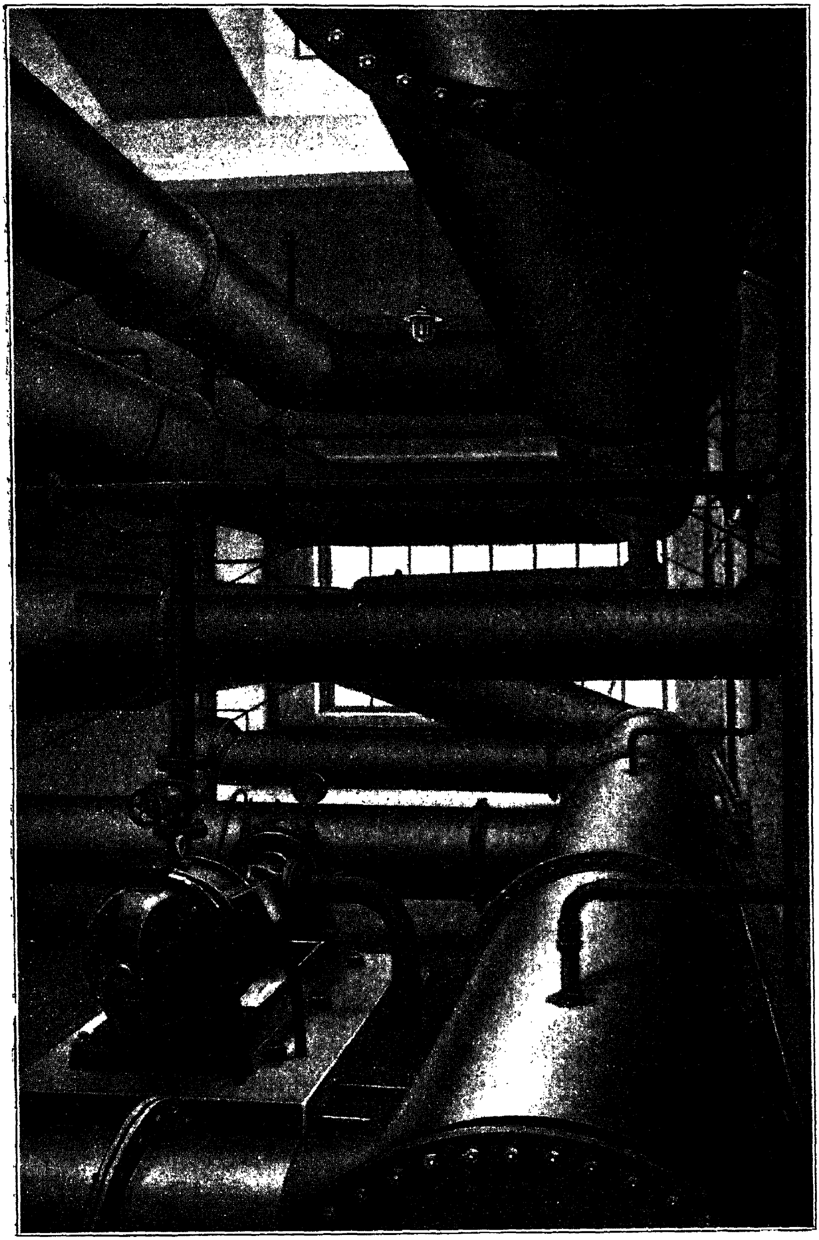
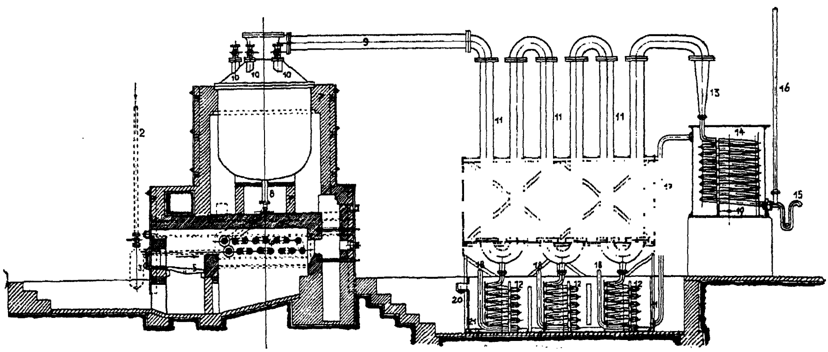


Fig. 93. Geruchsvernichtungsanlage.

aber, wie die Erfahrung lehrt, doch Feuerstellen unverbrannt oder nicht vollständig verbrannt, also nicht geruchlos, passieren.

Ein recht häufiger Fehler der ohne sachverständigen Rat ausgeführten Abgas- und Geruchsvernichtungsanlagen ist die zu geringe Dimensionierung der Rohrleitungen. Man sieht für diesen Zweck oft Hauptleitungen von 80—100 mm Durchmesser, die unmöglich die vorhandene Menge des Dampf-Gas-Luftgemisches transportieren können. Auch eine 50-mm-Rohrleitung zur „Geruchsvernichtungsanlage" hat Verfasser einmal gesehen. Dazu kommen oft noch unzulängliche Ventilatoren. Durch derartige laienhafte Maßnahmen, die auf Unkenntnis und falsche Sparsamkeit zurückzuführen sind, wird eher eine Stauung



1 Destillierblase, 2 Dampfzuführung, 3 Wasserabscheider, 4 Gußeiserner Röhrenüberhitzer in der Blasenfeuerung, 5 Rost, 7 Blaseneinmauerung, 8 Pechablaßstutzen, 9 Brüdenrohr, 10 Zuleitungs- und Armaturenstutzen, 11 Luftkühler, 12 Wasser-Nachkühler. 13 Kühler-Verbindungsrohr, 14 Wasserkühler, 15 Kondenswasserabfluß, 16 Entlüftungsrohr, 17 Kühlwasserleitung, 18 Abfluß der kond. Fettsäurefraktionen, 19 Kühlwasserablauf, 20 Kühlwasserablauf, 21 Kühlgefäß für die Nachkühler.

Fig. 94. Fettsäuredestillationsanlage für direkte Feuerung mit Luftkühlung ohne Vakuum.

der Abgase veranlaßt als ein Ableiten. Sehr schön wird die richtige Dimensionierung solcher Anlagen durch die Fig. 93 und 99 veranschaulicht. Fig. 93 zeigt eine ausgeführte Abgasvernichtungsanlage mit Ventilator der Firma Heinrich C. Sommer in Düsseldorf, und Fig. 99 (S. 259) die Verladung von Rohrteilen einer solchen Anlage auf einen Waggon, wobei das Größenverhältnis der Rohre sehr auffallend ist.

Im allgemeinen kann gesagt werden, daß die Abgasvernichtung in Fettsäurefabriken nicht schablonenmäßig behandelt werden kann und ein überaus schwieriges Problem bildet. Kämpfe mit Anwohnern und Gewerbebehörden haben schon manchen Fettsäurebetrieb zu großen Aufwendungen für diesen Zweck oder selbst zur Stillegung oder Abwanderung gezwungen, insbesondere, wenn die Wohngegend immer näher an früher außerhalb der Stadtgrenzen gelegenes Industriegebiet heranrückt. Zu den mit großen Kosten verbundenen Abgasvernichtungsanlagen, die — soweit bekannt — nur wenig Erfolg hatten, gehören die in Anlage und Betrieb kostspieligen Ozonisierungsanlagen oder mit Aktivkohle beschickte Absorptionstürme.

Zum Schluß dieser Abteilung seien noch Zeichnungen und Beschreibungen von vollständigen Fettsäure-Destillationsanlagen gebracht (Fig. 94 und Tafel I und II).

Arbeitsweise der Anlage nach Fig. 94: Der durch die Leitung 2 zugeführte Kesseldampf wird auf ½—¼ at reduziert, und nachdem er in 3 vom Kondenswasser befreit ist, in dem, in der Blasenfeuerung liegenden Ueberhitzer erhitzt und dann durch einen der Stutzen 10 in das Blaseninnere geleitet. Die in der Blase 1 befindliche heiße Fettsäure wird durch den einströmenden überhitzten Dampf zur Destillation gebracht, und die gemischten Fettsäure- und Wasserdämpfe gelangen durch die Brüdenleitung 9 in den Luftkühler 11. In den einzelnen Elementen eines Kühlers wird die Fettsäure kondensiert, das an der tiefsten Stelle sich sammelnde Kondensat wird in den wassergekühlten Schlangenkühlern 12 auf 40—50° abgekühlt und durch die Rohre 18 in einen Empfangsbehälter geleitet. Ein getrenntes Sammeln der verschiedenen Fettsäurefabrikationen findet in der Regel nicht statt. Der Wasserdampf mit geringen Anteilen nicht kondensierter Fettsäure wird in dem wassergekühlten Schlangenkühler 14 niedergeschlagen und das Gemenge gelangt durch das Syphonrohr 15 in einen Separator, wo die Trennung der restlichen, minderwertigen Fettsäure von dem Kondenswasser stattfindet. Die während der Destillation gebildeten unkondensierbaren Gase werden durch die Rohrleitung 16 in den Schornstein oder in eine Vernichtungsanlage geleitet.

III. Die Verarbeitung der Fettsäuren.

A. Die Stearinindustrie.

Es ist Aufgabe dieser Monographie, ausschließlich die primäre Gewinnung der Fettsäuren zu behandeln. Die hauptsächlichen Verwendungsgebiete sollen nur der Vollständigkeit halber und nur kurz erwähnt werden.[1])

Das älteste Verwendungsgebiet der freien Fettsäuren war, wie schon im historischen Teil erwähnt, die Stearinindustrie, die damals mit der Kerzenindustrie identisch war; die Stearinindustrie hatte als einzigen Zweck die Kerzenherstellung und sie war es also, die als erste Nutzen aus der Fettspaltung zog.

Das Stearin wird durch Abtrennung der festen von den flüssigen Fettsäuren erhalten und lange Zeit bildete es das Hauptprodukt der Verarbeitung, das Olein aber war das Nebenprodukt. Noch in der ersten Auflage von Ubbelohdes Handbuch der Oele und Fette aus dem Jahre 1910 erklärt Rosauer, daß Stearin etwa doppelt so hoch bewertet werde wie Olein und daß aus diesem Grunde in rationell geleiteten Betrieben die im Olein befindlichen festen Fettsäuren durch Kühlung und Filtration so weit als möglich abgeschieden wer-

[1]) Ausführliche Angaben über die Stearinindustrie findet man in Ubbelohde, Technologie der Fette und Oele, Bd. III/2, u. a. a. O.

den. Im Laufe der Zeit hat es sich aber insbesondere durch die Abnahme des Kerzenverbrauchs, der durch die Einführung bequemerer Beleuchtungsmethoden sank, aber auch durch den Umstand, daß für die Kerzenfabrikation reines Stearin weitaus weniger verwendet wurde als Stearin-Paraffinmischungen oder selbst reines Paraffin, immer mehr ergeben, daß sich die Stearinfabrikanten die größte Mühe geben mußten, ihr Stearin zu verwerten. Der Preisdruck des Stearins hat, um der Stearinindustrie ihre Rentabilität zu bewahren, preiserhöhend auf das Olein gewirkt. In den letzten Jahren ist das allerdings wieder anders geworden. (Siehe S. 250.)

Bei der Verarbeitung guter, für die Stearinerzeugung besonders geeigneter Rohfette, wie Talg, Knochenfett, Palmöl und dergleichen beträgt die durchschnittliche Ausbeute der Stearin-Oleinfabrikation 50% Stearin, 44% Olein und 9% Rohglyzerin, umgerechnet auf 100-prozentiges Reinglyzerin. Bei der Verarbeitung minderwertiger oder Abfallfette verschiebt sich die Ausbeute mehr oder weniger durch den niedrigen Glyzeringehalt und durch den größeren Rückstand bei der Destillation. Bei der Verarbeitung heller Rohfette wird man auch von der Destillation der Fettsäuren absehen können und Saponifikat-Stearin und Olein herstellen. Beide sind im Werte höher als die Destillate, das Stearin wegen des um wenige Grade höheren Schmelzpunktes, das Olein wegen des niedrigeren Gehaltes an Unverseifbarem. Das Destillatolein ist dafür in der Farbe heller als das Saponifikat. Jedenfalls wird aber durch die vermiedene Destillation der Spaltungsfettsäure der Verlust an Destillationsrückstand — Stearinpech — der zwischen 2 und 10% und noch mehr — je nach der Art der Rohware — schwanken kann, vermieden.

Für die Stearinindustrie kommt entweder die Saponifikatfettsäure — die durch Spaltung erzeugte — oder Destillatfettsäure zur Anwendung. Das hochwertigste Stearin ist das Saponifikatstearin, weil es einen höheren Schmelzpunkt (bis über 52°) besitzt und deshalb die höchstwertigen Kerzen liefert. Der Nachteil, daß die Saponifikatfettsäuren nicht unbeträchtliche Mengen von Neutralfett enthalten, kommt für das Stearin nicht in Betracht, denn das Neutralfett geht in das Olein über und verschlechtert dessen Qualität zugunsten des höherwertig werdenden Stearins. Auch die dunklere Farbe der Saponifikatfettsäuren wirkt sich nicht beim Stearin aus, soweit gute Rohstoffe verwendet wurden, da auch die Farbstoffe beim Pressen ins flüssige Olein gehen, das dadurch dunkelgelb bis braun gefärbt wird. Umgekehrt wird bei der Verarbeitung von Destillatfettsäuren auf Stearin und Olein wohl der Stearinanteil etwas größer durch die Bildung der Isoölsäure (vgl. S.281), jedoch minderwertig durch den niedrigeren Schmelzpunkt; dafür ist aber das Olein hellgelb und frei von Neutralöl, enthält jedoch einige Prozente Unverseifbares, das durch die Destillation gebildet wird und bei der Pressung nicht in das Stearin, sondern in das Olein geht.

Für die Stearinindustrie sind durchaus nicht alle Fettsäuren geeignet. Um zur hydraulischen Pressung geeignet zu sein, sollen

die Fettsäuren nur von festen Fetten stammen; aber es muß auch Wert darauf gelegt werden, daß die Fettsäuren weder zu amorph sind, noch daß sie zu grobkristallierend erstarren. Durch die Art der Verarbeitung läßt sich zwar dieser Zustand recht weitgehend beeinflussen, jedoch nicht so weit, daß sich z. B. Pflanzenmischölfettsäuren oder Destillate von minderwertigen Abfallfettsäuren in der Stearinindustrie anders als in kleinen Zumengungen verwenden ließen. Normale, altbewährte Ausgangsprodukte der Stearinindustrie sind die Fettsäuren von Talg, Knochenfett und Palmöl, denen man aber manchmal auch billigere Fette, sofern es Einrichtungen und Kenntnisse der betreffenden Fabrik gestatten, beimischt. Große ausländische Stearinfabriken besitzen manchmal auch eigene Härtungsanlagen und verarbeiten in einer Menge von 10 und mehr Prozenten selbst gehärteten Tran.

Die Destillatfettsäuren werden in flüssigem Zustand in flache Kuchenformen von zirka 35 bis 40 cm Breite, 60 bis 70 cm Länge und 5 bis 6 cm Höhe vergossen; als Material für sie kommen verzinntes Eisenblech, in neuerer Zeit auch Aluminium oder Aluminiumlegierungen, z. B. Magnalium, zur Verwendung; die emaillierten Wannen, wie sie früher gelegentlich im Gebrauche waren, sind ungeeignet; einmal beschädigt sind sie wertlos.

Die Wannen werden auf Gestellen in größerer Zahl untergebracht, und durch geeignete Ueberlaufeinrichtungen füllen sich sämtliche auf dem Gestell befindlichen Wannen nach und nach. Durch richtige Ventilation des Vergießraumes soll für Abzug der beim Vergießen entstehenden Dämpfe gesorgt werden, weil sonst ein Aufenthalt in diesen Räumen während des Vergießens unleidlich wird. Durch entsprechende Regulierung der Temperatur, in unseren Gegenden im Winter durch Lüftung, im Sommer durch künstliche Kühlung, wird die Fettsäure zum Erstarren gebracht, jedoch unter Vermeidung zu rascher Abkühlung, die eine Störung der Kristallisation verursachen würde, und dann aus den Wannen ausgeschlagen.

Früher war man der auch in Büchern wiedergegebenen Ansicht, daß die aus den Vergießpfannen kommende erstarrte Fettsäure längere Zeit, oft 14 Tage, lagern sollte, um „auszureifen" und dann besser zur Pressung geeignet zu sein; das kommt heute gar nicht mehr in Frage und würde in bezug auf Raum und Kapitalsbedarf die Stearinfabriken zu stark belasten.

Die ausgeschlagenen Kuchen werden den Betriebsverhältnissen entsprechend bald nach dem Ausschlagen aus den Formen in Preßtücher gefüllt und der hydraulischen Pressung unterworfen. Gut preßfähige Kuchen zeigen auf ihrer Oberfläche ganz kleine Tröpfchen von Olein. Die Preßarbeit zerfällt in zwei Operationen, in das Kaltpressen, bei welchem die Kuchen in unbeheizte, senkrechte hydraulische Pressen unter einem Druck bis zu zirka 300 Atmosphären ausgepreßt werden; hierbei fließt der größte Teil des Oleins ab und die Kuchen werden dann in horizontalen, heizbaren Pressen

bei höherem Druck nachgepreßt, um das Olein vollständig zu entfernen.

Das aus den Kaltpressen ablaufende Olein enthält noch Anteile von festen Fettsäuren, die aber nicht immer abgeschieden werden. Ein geringer Gehalt an festen Fettsäuren schädigt den Wert des Oleins nicht für alle Zwecke; deshalb spielt die Kühlanlage zur Abscheidung der letzten Anteile von Stearin aus dem Olein, der früher recht viel Wert beigemessen wurde, heute vielfach nur noch eine untergeordnete Rolle.

Das Stearin wird entweder für sich allein oder unter Zusatz von Paraffin zu Kerzen vergossen. Der Paraffinzusatz kann so weit gehen, daß das Stearin nur mehr einen kleinen Anteil des Gemisches bildet, um lediglich das Aussehen der „Komposition" zu beeinflussen, da opake Kerzen vorgezogen werden, was übrigens auch durch andere Mittel erzielt werden kann.

Stearinkerzen werden gewöhnlich in Gießmaschinen hergestellt, gelegentlich für manche Absatzgebiete aber auch durch Tunken nach Art der Wachskerzen, um den getunkten Wachskerzen durch ihre ringförmige Struktur zu ähneln.

Außer in der Kerzenfabrikation findet das Stearin u. a. noch Verwendung in der Kosmetik zur Herstellung von Salbengrundlagen (sogenannte fettfreie Hautcremes), in größter Menge in der Kautschukindustrie zur Herstellung von Automobilbereifung, in der Glanzpapierindustrie; Weichstearin, das ist das nur durch Kaltpressung eventuell bei niedrigerem Druck erzeugte, wird in der Seifenindustrie, bei der Streichholzfabrikation, manchmal auch als Zusatz bei der Herstellung von Kunstharz verwendet.

Das Olein fand früher Verwendung in der Seifenindustrie zur Schmierseifenerzeugung und in der Textilindustrie zur Herstellung von Spinnölen, Schmelzölen und Textilseifen.[1]) Heute ist die Verwendung in der Seifenindustrie kaum noch erwähnenswert, zumal die Gesamtproduktion von der Textilindustrie aufgenommen wird und der Seifenindustrie billigere Oele als Rohstoffe zur Verfügung stehen.

Der Begriff „Olein" ist sehr umstritten; man versteht darunter nicht nur alle nach dem heutigen Stand der Technik in der Stearinindustrie vom Stearin durch Abpressen getrennten Anteile an flüssigen Fettsäuren, sondern im Handel oft auch manche Arten von Destillatfettsäuren. Man hört sogar gelegentlich die schreckliche Bezeichnung „Hartolein". Ursprünglich waren in engerer Weise nur die bei 15° C flüssigen Fettsäuren aus den typischen Rohmaterialien: Talg, Knochenfett, Palmöl darunter begriffen. Vor einigen Jahren wurde dann versucht, auch die flüssigen Anteile der Fettsäuren aus anderen Rohstoffen, insbesondere Tranen, auch polymerisierten, als Olein in den Handel zu bringen, nachdem es 1910 im Wege der Polymerisierung gelungen war, Trane geruchlos zu machen (z. B. das

[1]) Einzelheiten über Oele und Fette in der Textilindustrie siehe Herbig, Bd. 3 dieser Sammlung.

nach dem Verfahren von E. Böhm in großem Umfang hergestellte Seifenöl Neutraline u. a. S. a. Ubbelohde, Technologie der Fette und Oele, II. Aufl. I. Bd. S. 747). Es ist ein Verdienst Stadlingers,[1]) immer wieder dafür zu kämpfen, daß der Begriff Olein nur im Sinne der ursprünglichen Kennzeichnung dieses Stoffes verwendet werde.

Vermischungen des Kerzenoleins mit anderen flüssigen Fettsäuren, insbesondere den stark ungesättigten der Trane, auch nach deren Polymerisierung erhöhen die Neigung zur Sauerstoffaufnahme, und damit die Feuergefährlichkeit durch Selbstentzündung; sie sind kenntlich an der höheren Jodzahl und werden grundsätzlich durch den Mackeyapparat festgestellt und nach dem Mackeytest bewertet. Neuere Versuche, den Wert der Mackeyprobe durch Zutat von Chemikalien, z. B. β-Naphthol, herunterzudrücken, haben noch nicht allgemeine Anerkennung gefunden. Derartige Zusätze beeinflussen nur die Feuergefährlichkeit der Oleine und haben mit der übrigen Bewertung nichts zu tun. Es dürfte sich hier eher um eine Verschleierung von leicht nachprüfbaren Kennzeichen schlechter Oleine, als um eine wirkliche Verbesserung handeln.

Der Herstellung und der Art nach unterscheidet man analog wie beim Stearin, Saponifikat- und Destillatolein. Das erstere enthält naturgemäß noch Neutralöl und soviel Unverseifbares (fettähnliche, unverseifbare Bestandteile) als im Ausgangspunkt enthalten war, anteilweise angereichert. Saponifikatoleine, die mehr als 15% Neutralfett enthalten, sind zu beanstanden und stammen aus schlecht geführten Spaltungen. Zwar ist die Ansicht irrig, daß ein hoher Neutralfettgehalt ein Nachteil auch für den Hersteller ist, weil jedes Prozent Neutralfett ungefähr ein Zehntel Prozent Glyzerinverlust bedeute; denn man bedenkt bei dieser Behauptung nicht, daß gegen Ende der Spaltung die Spaltkosten für die letzten Prozente hinsichtlich Zeitdauer und direkter Kosten so hoch sind, daß sie durch den erhöhten Glyzerinanfall, auch bei guten Glyzerinpreisen, nicht mehr gedeckt werden. Ein Neutralfettgehalt im Olein ist vielmehr ein Nachteil nur für dessen Verwendung, denn es wird die Emulgierungsfähigkeit bei der Herstellung von Spinnölen herabgesetzt, ebenso die Möglichkeit der Verwendung von Karbonaten bei der Herstellung von Textilseifen, und insbesondere wirkt der Neutralfettgehalt im Olein nachteilig beim Auswaschen von mit Olein gefetteten Textilien. Heute spielt der letztere Umstand allerdings keine wesentliche Rolle mehr, da doch als Textilseifen meist Lösungsmittelseifen verwendet werden, die wegen ihres Gehaltes an fettlösenden Stoffen (gechlorten Kohlenwasserstoffen, cyklischen Alkoholen, hydrogenierten Naphthalinen) auch lösend auf Neutralfette und unverseifbare, fettähnliche Stoffe, wirken.

Saponifikatolein ist auch in der Farbe abhängig vom Ausgangsmaterial.

---

[1]) Zeitschr. f. Fett- und Oelindustrie 1923, 129 ff. u. a. a. O.

Destillatolein muß frei von Neutralfetten sein, denn diese sind sowohl unter gewöhnlichem Luftdruck als auch bei den in der technischen Fettsäuredestillation üblicherweise vorhandenem Vakuum absolut undestillierbar; ein geringer Gehalt kann nur infolge von mechanisch bei der Destillation mitgerissenen Anteilen zustandekommen. Ansichten, die die Möglichkeit eines Neutralfettgehaltes im Destillatolein vertreten,[1]) sind unsachverständig und abwegig, es sei denn, daß es sich nicht um echtes Olein der Stearinfabrikation, sondern um solches aus der Entsäuerung von Speiseölen nach den S. 208 ff. beschriebenen neueren Destillationsverfahren handelt; denn die im hohen Vakuum aus der Hauptmenge von Neutralfetten abgetriebenen Fettsäuren können erhebliche Mengen von Neutralfett enthalten, das in diesem Falle unzersetzt überdestilliert. Das sind aber ganz neue Erkenntnisse und dürften kaum bei der Abfassung jener Bücher und Schriften, in denen die obigen abwegigen Ansichten geäußert wurden, bekannt gewesen sein.

Das Destillatolein enthält dafür aber oft beträchtliche Mengen — bis zu 6 Prozent — unverseifbarer Bestandteile, die nicht mit dem ursprünglichen Gehalt an Unverseifbaren im Rohmaterial identisch sind, sondern sich bei der Destillation durch Zersetzung der Neutralfette und anderer undestillierbarer Stoffe zu Kohlenwasserstoffen gebildet haben. Das Unverseifbare im Ausgangsprodukt, den Neutralfetten, besteht hauptsächlich aus Sterinen; nur in einigen Rohstoffen, z. B. einigen Tranen, besteht das Unverseifbare z. T. auch aus Kohlenwasserstoffen (z. B. Squalen). Die Menge des Unverseifbaren im Olein ist somit abhängig von der Destillationsapparatur, von der Leitung des Destillationsvorganges und vom Ausgangsmaterial; je größer dessen Gehalt an Unverseifbarem oder an schwer destillierbaren Fettsäuren und an Neutralfett, desto größer dann auch der Gehalt an Unverseifbarem im Destillat. Es ist somit verständlich, daß die Oleine mit hohem Gehalt an Unverseifbarem erst aus den Fettsäuren stammen, die bei der Destillation des dünnen Teers anfallen.

Der Gehalt an Unverseifbarem macht die Oleine für die Textilindustrie in noch weit höherem Maße minderwertig, als der Neutralfettgehalt die Saponifikatoleine.

Dem schon äußerlich merkbarsten Unterschied zwischen Destillat- und Saponifikatolein, der helleren Farbe des ersteren, wird nach Stadlinger von den Textiltechnikern zuviel Wert beigelegt. Stadlinger schätzt ein dunkelbraunes Olein normaler Beschaffenheit für die Textilindustrie höher ein, als ein ganz hellfarbiges Olein mit hohem Gehalt an Unverseifbarem, ein Standpunkt, dem man unbedenklich beitreten kann.

Das übliche Handelsolein soll bei 15° C noch klar bleiben, was sich aber nicht immer praktisch erreichen läßt; ein starkes Absetzen

[1]) Seifen-Industrie-Kalender 1926 I., S. 130.

von Stearin bei der üblichen Arbeits- und Lagertemperatur darf natürlich nicht vorkommen.

Gute Destillatoleine sollen sich im Geruch, der zwar etwas strenger ist und für den Fachmann ohne weiteres erkenntlich, nicht wesentlich von Saponifikatolein unterscheiden.

Die Verwendung der Oleine für die Herstellung sulfurierter (Türkischrot-)Oele und ähnlicher Produkte hat sich praktisch nicht durchführbar erwiesen, obwohl während des Krieges viel auf diesem Gebiete gearbeitet wurde,[1]) wobei es allerdings nicht ausgeschlossen ist, daß die eine oder andere Fabrik im Besitze von Geheimverfahren ist und sulfuriertes Olein bei der Fabrikation der genannten Produkte mitverwendet.

Mit Rücksicht auf die große Bedeutung, welche die Stearin-Oleinfabrikation in der Weiterverarbeitung der Fettsäuren besitzt — sie ist neben der Verarbeitung der Fettsäuren auf Seife die wichtigste Anwendung der primär erhaltenen Fettsäuren, die als solche weiter bestehen, und könnte auch als Veredelung der Fettsäuren betrachtet werden — erscheint es angebracht, das vollständige Projekt einer Stearin-Oleinfabrik in den nachfolgenden Figuren 93—95 mit der zugehörigen Betriebsbeschreibung wiederzugeben.

Legende zu den Figuren 96—98 der Tafel II.

1 Fettschmelze, 2 Pumpenbottich, 3 Fettpumpe, 4 Schmelzbottich, 5 Säurebottich, 6 Waschbottich, 7 Füllbehälter f. d. Autoklaven, 8 Reaktivbehälter, 9 Autoklaven, 10 Ausblasebehälter, 11 Separator, 12 Zersetzbehälter, 13 Säurebehälter, 14 Pumpenbottich f. d. Fettsäurepumpe, 15 Fettsäurepumpe, 16 Gießbottich, 17 Pumpenbottich f. d. Gießpumpe, 18 Gießpumpe, 19 Kuchenformen f. d. Preßmasse, 20 Kaltpresse, 21 Warmpresse, 22 Niederdruckakkumulator, 23 Hochdruckakkumulator, 24 Rückzugakkumulator, 25 Preßpumpe für Niederdruck, 26 Preßpumpe für Hochdruck, 27 Behälter f. d. Retourgang, 28 Pumpe f. d. Preßlokal, 29 Behälter f. Retourgang, 30 Becherwerk, 31 Stearinschmelzgefäß, 32 Stearinwaschgefäß, 33 Stearingießbottich, 34 Stearin-Rührkübel, 35 Kuchenformen für Stearin, 36 Schmelzgefäß f. d. Abbruch, 37 Gießbottich f. d. Abbruch, 38 Kuchenformen f. d. Abbruch, 39 Schmelzbottich f. superfeines Stearin, 40 Waschgefäß f. superfeines Stearin, 41 Gießbottich f. superfeines Stearin, 42 Rührkübel, 43 Oleinpumpe, 44 Kühlzellen, 45 Kühlbehälter, 46 Krückvorrichtung, 47 Kühlmaschinenanlage, 48 Filterpreßpumpen, 49 Oleinfilterpresse, 50 Behälter für Filterpresseninhalt, 51 Behälter für Filterpresseninhalt, 52 Oleinfüllbehälter, 53 Glycerinwasserbehälter, 54 Eindampfpfannen, 55 Pumpenbottich für Glycerinwasser, 56 Glycerinpumpe, 57 Glycerinfüllreservoir, 58 Glycerinfilterpressen, 59 Einsaugreservoir, 60 Vakuumeindampfapparat, 61 Gegenstromkondensator, 62 Schieberluftpumpe, 63 Glycerin-Vorratsbehälter, 64 Trockenbottiche, 65 Azidifikator, 66 Schwefelsäurebehälter, 67 Waschgefäße, 68 Füllbehälter für die erste Destillation, 69 Große Destillierblase, 70 Blasen-Beheizungsanlage, 71 Dampfüberhitzer, 72 Kühler für das erste Destillat, 73 Pumpe für destillierte Fettsäure, 74 Behälter für erstes Destillat, 75 Montejus, 76 Behälter für Destillationsteer, 77 Füllbehälter für die zweite Destillation, 78 Kleine Destillierblase, 79 Kühler für die zweite Destillation, 80 Behälter für zweites Destillat, 81 Schmutzbehälter für Rohfett, 82 Großer Schmutzbehälter für Fettsäure, 83 Kleiner Schmutzbehälter für Fettsäure, 84 Schmutzbehälter für Glycerinwasser, 85 Wasserhaltungspumpe, 86 Feuerlöschpumpe, 87 Dampfkessel für Heizdampf, 88 Dampfkesselspeisepumpe, 89 Dampfkessel für den Autoklaven, 90 Dampfkesselspeisepumpe für den Autoklavenkessel.

Beschreibung einer Stearinfabrik und Arbeitsgang (Fig. 96—98).

Das meist in Fässern in die Fabrik gelieferte Rohfett wird in der sogen. Fettschmelze (1) mittels Dampf ausgeblasen. Die Fässer werden mit dem Spundloch nach unten auf eine Rinne gelegt. Der Dampf wird durch be-

[1]) Vgl. Erban, Seifenfabrikat. 1915, Nr. 10 ff.

sondere Düsen, deren es verschiedene Konstruktionen gibt, oder aus einfachen Rohrenden in die Fässer eingeblasen. Das ausgeblasene Fett läuft über die Rinne in einen in dem Waschlokal aufgestellten Pumpenbottich (2). Feste Fette werden durch eine besondere Vorrichtung, wie sie auf S. 256, Fig. 88, dargestellt ist, aus den Fässern entleert, oder von Hand aus mit einem Spatel ausgestochen. Aus dem Behälter (2) wird das Fett durch die Pumpe (3) nach dem Behälter (4) gepumpt und hier mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Die Schwefelsäure wird aus dem in der Nähe aufgestellten Säurebehälter (5) von Hand aus in Bleikannen gefüllt. Nach dem Aufkochen mit der Säure läßt man das Fett in die tiefer stehenden Waschbehälter (6) laufen, wo es durch Waschen mit Wasser unter Aufkochen von den Säureresten befreit wird. Aus den Waschgefäßen läuft das Fett in den Pumpenbottich (2) zurück und wird von hier durch die Fettpumpe (3) nach den Füllkästen (7) für die Autoklaven gebracht. Von hier wird es mit dem zur Spaltung erforderlichen Wasser, in welchem das Spaltmittel aufgeschlämmt ist, in die Autoklaven eingesaugt. Die Mischung des Spaltmittels mit dem Wasser erfolgt in den Reaktivbottichen (8). In den Autoklaven wird durch die Kondensation des Dampfes, der nach dem vorherigen Entleeren zurückgeblieben ist, ein Vakuum erzeugt, das die neue Füllung einsaugt. Nach beendeter Spaltreaktion werden die Autoklaven in die Ausblasebottiche (10) entleert, wo die Abscheidung der Fettsäure, die die gebildete Seife enthält, von dem Glyzerinwasser stattfindet. Das Glyzerinwasser wird dann in den Separator (11) gebracht und die Fettsäure gelangt in die Zersetzungsbehälter (12). Hier wird sie, um die Seife zu zerstören, mit Schwefelsäure behandelt, die Säurereste werden wieder durch ein Nachwaschen mit Wasser entfernt. Aus den Zersetzbehältern fließt die reine Fettsäure in den Pumpenbottich (14) und wird aus diesem durch die Pumpe (15) in die Gießbottiche (16) gepumpt, wenn sie zur Herstellung von Saponifikat-Stearin und -Olein dienen soll. In den Gießbottichen (16) wird die Gießmasse gemischt, und zwar mengt man die aus der Spaltung kommende Fettsäure mit dem Retourgang, d. i. die aus dem Warmpressen abtropfende Masse, und mit dem Filterpressenrückstand, der in den Rahmen der Oleinfilterpressen zurückgeblieben ist. Nach gründlichem Durchmischen der Gießmasse wird sie in den Pumpenbottich (17) abgelassen und aus diesem durch die Gießpumpe (18) nach dem Gießraum gepumpt, in dem die Masse in die Formen gegossen wird. Die Gießformen, am besten aus Aluminium und Magnalium, sind auf hölzernen Gestellen angeordnet und werden aus einer Rinne aus Holz oder Aluminium mit der flüssigen Gießmasse gespeist. Diese Rinne liegt oberhalb der obersten Lage der Kuchenformen und hat über der Mitte einer jeden Kuchenform eine Oeffnung, aus der die flüssige Masse in die darunter befindliche Form läuft. Die Formen besitzen Ueberlaufschnauzen und sind derart übereinander angeordnet, daß, wenn eine Form gefüllt ist, die Masse in die darunter befindliche Form überläuft usw. Nach dem Füllen der Formen wird der Gießraum vor Luftzug geschützt und abgekühlt. Nach dem völligen Erstarren werden die Fettsäurekuchen durch künstliche Kühlung des Gießraumes zum völligen Erkalten gebracht und am nächsten Tag aus den Pfannen ausgeschlagen. Die ausgeschlagenen Kuchen werden in dem Preßraum gestapelt und wenn möglich erst nach 3—4 Tagen in die Presse gebracht. Zur Pressung werden die Kuchen in Preßtücher eingeschlagen und vorerst in den Kaltpressen (20) gepreßt. Das abgepreßte Olein tropft in Tassen, die an den Pressen angebracht sind und wird in den „Oleinkeller“ geleitet. Die in den Kaltpressen vorgepreßten Kuchen werden dann in den Warmpressen (21) völlig ausgepreßt. Die Pressen werden hydraulisch angetrieben, und zwar, um einen

stets gleichmäßigen ruhigen Druck zu erreichen und um mehrere Pressen mit einer Pumpe betreiben zu können, mit Hilfe von Akkumulatoren. Die Kaltpressen stehen mit dem Niederdruckakkumulator (22), die Warmpressen mit dem Hochdruckakkumulator (23) in Verbindung, und für Rückbewegung des Preßkopfes ist ein Rückzugsakkumulator vorgesehen. Das aus der Warmpresse ablaufende Olein enthält wieder beträchtliche Mengen von Stearin gelöst und bildet den Retourgang, der in dem Behälter (27) gesammelt und von hier durch die Pumpe (28) nach dem Behälter (29) in dem Waschraum gefördert wird. Hier wird er wieder — wie bereits erwähnt, — der Gießmasse zugefügt. Aus der Warmpresse wird das Rohstearin entnommen, das nun von Hand aus verlesen wird. Es werden die noch oleinhaltigen gelben Ränder der Kuchen mit einem Holzspatel entfernt, und die aussortierten Teile gehen ebenfalls in den Retourgang. Das von den minderwertigen Anteilen befreite Stearin wird durch das Becherwerk (30) nach dem Stearinlokal gefördert und kommt dort in den Schmelzbottich (31). Aus diesem fließt das Stearin dann in geschmolzenem Zustande in die darunter liegenden Wasch- und Gießgefäße. In dem Waschbehälter (32) wird es unter Zusatz von Schwefelsäure neuerlich gewaschen, um sämtliche Verunreinigungen, wie Staub, Preßtuchfasern usw. zu entfernen. Nach dem nochmaligen Auswaschen mit reinem Wasser wird das Stearin in den Gießbottich (33) gebracht. Aus dem Gießbottich wird das Stearin in die Gießkübel (34) abgefüllt und wird in diesen mit einem Holzspatel solange gerührt, bis es eine rahmartige Konsistenz angenommen hat. In diesem Zustande wird es dann von Hand aus in die auf einem hölzernen Gestell angeordneten Kuchenformen gegossen. Die nach dem Warmpressen abgeschlagenen Stearinteile brauchen nicht mit der Destillatfettsäure vermischt zu werden. Sie werden direkt wieder vergossen und dann nochmals warm gepreßt. Diese Stearintafeln werden direkt in die Füllsäcke, Etraindelles, der Warmpressen eingelegt. Das doppelt gepreßte superfeine Stearin wird mit dem Becherwerk (30) wieder nach dem Stearinraum befördert und dort in bekannter Weise nachgereinigt und in verkaufsfähige Tafeln vergossen.

Das bei der Kaltpressung abgelaufene Olein, das in dem Oleinkeller in großen entsprechend ausgestatteten Behältern gesammelt wird, muß zur Abscheidung der Stearinanteile auf 6—8^0 abgekühlt werden. Aus diesen Zisternen wird das rohe Olein mittels der Pumpe (43) nach einer Kühlvorrichtung (44 bis 45) gefördert. Diese Oleinkühlanlage kann verschiedener Art sein, und besteht nach dem besprochenen Projekt aus einer Anzahl Kühlzellen, die innen verzinnt sind und sich in einem größeren Kühlbehälter befinden, der von Kühlwasser, das durch die Kälteerzeugungsanlage (47) abgekühlt ist, durchströmt wird. In den einzelnen Kühlzellen bewegen sich langsam gehende Krückwerke, um ein Ansetzen des Stearins an den Wandungen zu verhindern. Das derart abgekühlte Roholein wird durch die Pumpen (48) in die Filterpressen (49) gedrückt. Sobald die Filterpressen gefüllt sind, werden sie ausgedämpft, so daß das in ihnen abgeschiedene Weichstearin schmilzt und abläuft. Die aus den Filterpressen ausgeschmolzene Masse wird in dem Behälter (50) gesammelt und durch die Pumpe (28) wieder in das Waschlokal gepumpt, wo es als Retourgang mit der ersteren Gießmasse vereinigt wird.

Das von den Filterpressen ablaufende stearinfreie Olein wird in besondere Oleinkeller geleitet und aus diesen über den Füllbottich (52) in die Versandgefäße gefüllt.

Das bei der Autoklavenspaltung gewonnene Glyzerinwasser wird in der Glyzerinverarbeitungsanlage, die in der Zeichnung und Legende ange-

führt sind, deren Beschreibung aber nicht in den Rahmen dieses Buches gehört, weiter behandelt.

Die bisherige Darstellung bezog sich auf die Verarbeitung guter Fette von heller Farbe. Werden Fette von dunkler Farbe verarbeitet, so müssen sie bekanntlich destilliert werden.

Wenn qualitativ gute, jedoch dunkle Fette destilliert werden, so beträgt der Anfall an direkt vergießfähiger Destillatfettsäure zirka 90%, während der Rest dunkler gefärbt ist und mehr Unverseifbares enthält. Er wird entweder noch einmal destilliert, oder — was nicht zu empfehlen ist, in kleinen Portionen der guten Fettsäure zugegeben. Der Blasenrückstand beträgt bei guter Rohware und gut geleiteter Destillation zirka 2%. Man kann auch derart arbeiten, daß man solange destilliert, als erstklassiges Destillat abfließt. Es geschieht das bis zu zirka 15% des Blaseninhaltes. Dieser wird als dünner Teer der nochmaligen Spaltung oder Azidifizierung unterworfen und dann wieder destilliert. Auch dieses Destillat ist aber nach Farbe und Gehalt an Unverseifbarem nicht gleichwertig mit der Hauptmenge. In der Stearinfabrikation wird in der Regel, besonders wenn auf hochwertiges Stearin Wert gelegt wird, nicht unter kontinuierlichem Zulauf der Fettsäure in die Destillationsapparatur gearbeitet, weil die dann auftretenden, wenn auch geringen Mengen Vor- und Nachlauf, die sich dem kontinuierlichen Zulauf entsprechend mit dem Hauptlauf des Destillates mischen, die Qualität verschlechtern. Die größten Stearinfabriken arbeiten mit einmaliger Blasenfüllung, eventuell mit einmaligem Nachziehen.

Die Fettstoffe, die destilliert werden müssen, werden, nachdem sie aus den Zersetzbottichen (12) der Spaltanlage kommen, nach den Trockenbehältern (64) gepumpt. Hier wird die Fettsäure durch Erwärmen auf 120° von dem in ihr befindlichem Wasser befreit. Manche — besonders Fettsäuren aus Abfallfetten — enthalten das Wasser in kolloider Form, daß es auch bei einer Erwärmung auf 120° nicht verdampft. Hier ist eine Trocknung im Vakuum bis zirka 100° merkwürdigerweise erforderlich, um nicht Wasser in den Azidifikator oder in die Destillierblase zu bekommen.

Die getrocknete Fettsäure wird in den Azidifikator (65) abgelassen und hier mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Aus dem Azidifikator gelangt die Masse nach beendigter Reaktion in die Waschbottiche (67), wo das Reaktionsgemisch durch Kochen mit Wasser zersetzt wird. Nach der Zersetzung wird weiter wiederholt mit Wasser nachgewaschen, bis das letzte Waschwasser völlig säurefrei ist. Die säurefreie schwarze Fettsäure wird nach den Füllbehältern (68) der großen Destillierblasen (69) gepumpt. Die gußeisernen Destillierblasen sind mit Heißwasserheizung versehen. Der zur Destillation erforderliche Dampf wird in dem Ueberhitzer (71) auf 300—350° überhitzt und vor dem Eintritt in den Ueberhitzer durch ein Reduzierventil auf ½ at reduziert. Das Destillat wird in den kupfernen Kühlern (72) kondensiert und in Sammelbehälter geleitet. Aus diesen wird die destillierte Fettsäure durch die Pumpe (73) in die in dem Waschraum aufgestellten Behälter (74) gepumpt, um dann in der bereits beschriebenen Weise zum Vergießen zu kommen. Wenn nicht in einer Operation ausdestilliert werden soll, sondern nur bis auf einen dünnen Teer, so wird die Destillation bei 10—15% des Blaseninhaltes unterbrochen und der dünne Teer wird durch ein Montejus (75) aus der Blase in den Behälter (76) geschafft. Von hier gelangt der Rückstand wieder in die Trockenbehälter (64) und dann in beschriebener Weise wieder in die Azidifizierungsanlage usw. An Stelle der Azidifizierung kann der dünne Teer auch der nochmaligen Spaltung in dem Autoklaven unterworfen werden und dann ohne Azidifizierung wieder zur Destillation kommen. Die Destillation des nachbehandelten dünnen

Teeres erfolgt in der kleinen Destillierblase (78). In vielen Fällen richtet man diese für direkte Feuerung ein, um bei der Destillation auf Pech eine höhere Temperatur und ein rascheres Abtreiben zu ermöglichen, was der Qualität des Peches förderlich ist. In den Räumen der Fabrik sind verschiedene Schmutzbottiche aufgestellt (81, 82, 83). In diesen wird verschmutztes Fett und solche Fettsäure und auch stark fetthaltiger, in den Arbeitsräumen und Behältern angesammelter Schmutz durch Auskochen mit angesäuertem Wasser von der Hauptmenge von Fett und Fettsäure befreit. Der Rest kann gesammelt und gelegentlich der Extraktion zugeführt werden. Durch diese Maßnahme werden im Laufe des Jahres ganz nennenswerte Mengen vor der Vernichtung bewahrt.

B. Seifenindustrie.

Für die Verarbeitung von Fettsäuren in der Seifenindustrie kommen in erster Linie die Saponifikatfettsäuren in Betracht. Denn abgesehen davon, daß die Destillatfettsäuren bei den gedrückten Seifenpreisen zu teuer sind, enthalten sie oft — sofern sie nicht mit besonderer Sorgfalt, z. B. im Hochvakuum hergestellt sind, — auch eine solche Menge von Unverseifbarem, daß dieses bereits Schwierigkeiten bei der Seifenherstellung bereiten kann. Eine Ausnahme bilden hier die Raffinationsfettsäuren der Speiseölindustrie, die in immer steigendem Maße nach einem der neuen — oder neu propagierten — Verfahren erhalten werden (s. a. S. 208 ff.). Die Speiseölindustrie kann diese Fettsäuren auch so billig — oft zu Kampfpreisen — abgeben, daß sie ein begehrter und beliebter Rohstoff der Seifenindustrie geworden sind, und so den Absatz und die Preisgestaltung von Destillatfettsäuren hemmen, die als Selbstzweck erzeugt werden, besonders was die pflanzlichen Fettsäuren betrifft.

Bei den heutigen — vielfach unbilligen — Anforderungen, welche der Konsument an Farbe und Geruch der Seifen, auch der gewöhnlichen Hausseifen, stellt, muß auch auf diese Eigenschaften bei der Verwendung von Fettsäuren besonders Rücksicht genommen werden; hinsichtlich der Farbe würden die Destillatfettsäuren entsprechen, wenn nicht vielfach bei ihrer Verseifung eine graustichige Verfärbung eintreten würde. Auch Gerüche, die durch Desodierung ungenügend entfernt worden waren, kehren häufig beim Verseifen wieder zurück. Außerdem ist die Freiheit von Neutralfett — auch hier bilden die Raffinationsdestillate der Speiseölindustrie eine Ausnahme — gerade bei der Herstellung von Seifen, wenigstens von Stückenseifen und besonders von Toiletteseifen, kein Vorzug. Bei der Verseifung verbleiben nämlich beim Sieden von Kernseifen bei der heute fast ausschließlich angewendeten Methode des Abscheidens des sogenannten Kernes auf Leimniederschlag etwa 10% der im Fettansatz enthaltenen Glyzerinmenge im Kern adsorbiert und erhöhen dessen Geschmeidigkeit; dies ist besonders wichtig für Seifen, welche durch Pilieren weiterverarbeitet werden sollen und die daher — abgesehen von

anderen Gründen — niemals nur aus Fettsäuren hergestellt werden können.

Saponifikatfettsäuren dagegen werden, wie erwähnt, in großen Mengen zur Seifenerzeugung herangezogen. Besonders bei Schmierseifen, bei denen der erwähnte notwendige Glyzeringehalt eine geringere Rolle spielt, werden Leinöl- und Sojaölfettsäuren verwendet, wenn auch das „Feuer" und die Transparenz dann nicht so ausgeprägt sind wie bei Verwendung von Neutralölen. Häufig wird die Farbe der Saponifikatfettsäuren nicht den hohen Ansprüchen genügen, welche die Seifenindustrie an ihre Rohstoffe stellen muß, und es würde eine Bleichung in der auf S. 158 ff. beschriebenen Art nötig sein. Meist geht aber der Bleicheffekt chemischer Bleichverfahren bei der nachfolgenden Verseifung wieder verloren und man bleicht gewöhnlich erst die fertige Seife im Kessel, zumal sich bedeutende Aufhellung schon durch die Herstellungsweise der Seife — Kochen und Aussalzen „auf mehreren Wässern" — erzielen läßt. Die häufig vorgeschlagene Arbeitsweise, die Fettsäuren zu bleichen und nicht die Seifen, ist daher gänzlich unangebracht und zu verwerfen.

Der große Vorteil, den die Verseifung von Fettsäuren gegenüber jener von Neutralfetten ergibt, ist ein rein wirtschaftlicher; man kann bei Fettsäuren statt des teueren kaustischen Alkalis das billigere Karbonat zur Verseifung verwenden. Selbstverständlich ist die Bestimmung der Spalthöhe des Seifenfettansatzes nötig, da die Anteile von Neutralfett, die sich nach dem obigen im Fettansatz immer befinden sollen, nach Beendigung der Karbonatverseifung stets mit kaustischem Alkali verseift werden müssen.

Näheres über die Seifenherstellung, auf die natürlich hier nicht eingegangen werden kann, findet man in den üblichen Handbüchern, z. B. der Technologie von Ubbelohde-Goldschmidt Bd. 3, II. Teil, der jüngsten Erscheinung auf diesem Gebiete, die die gesamte Seifenindustrie sowohl von theoretischen als auch von praktischen Gesichtspunkten derart erschöpfend behandelt, daß bis auf weiteres jede andere buchmäßige Bearbeitung des Stoffes unterbleiben kann.

Es sei nur noch erwähnt, daß die neueren Destillationsverfahren der Fettsäuren dahin streben, in jeder Hinsicht die Qualität der Destillatfettsäuren so zu heben, daß sie auch für die Seifenindustrie verwendbar sind und dieser ein billiges und hochwertiges Rohmaterial zuführen; besonders bei der mehr und mehr an Bedeutung gewinnenden Erzeugung von Seifenpulvern und Waschmitteln an Stelle der Stückenseifen spielt auch der Mangel an Neutralfett in den Destillatfettsäuren keine Rolle mehr, doch muß dann um so mehr auf Freiheit des Destillats von Unverseifbarem gesehen werden, welches das Pulver backig machen würde. Der Gehalt an Unverseifbarem wird aber gerade durch die neueren Destillationsverfahren stark herabgesetzt.

C. Die Fabrikation konsistenter Fette, Bohröle usw.

Die konsistenten Fette sind kolloide Dispersionen von Seifen in Mineralölen, die für Lagerschmierungen erforderlich sind, um ein Ausfließen des Schmiermittels zu verhindern, und welche für besondere Zwecke oft Schmelzpunkte bis nahe an 200° haben müssen. Vor dem Kriege wurde hierzu in der Regel Rüböl verwendet, ohne daß man häufig erst an die Spaltung desselben gedacht hätte. Jetzt wird niemand mehr an die Verarbeitung von Neutralfetten für solche Zwecke denken, und der überragende Rohstoff für die konsistenten Fette sind heute die Tranfettsäuren, insbesondere die „hochgespaltenen Waltranfettsäuren“. Diese Waltranfettsäuren werden mit Kalk

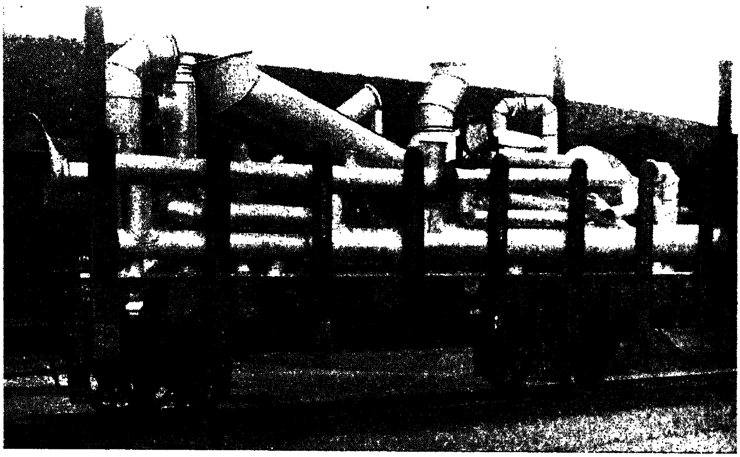


Fig. 99. Teile einer Geruchsvernichtungsanlage.

(Man beachte das Größenverhältnis der Rohre zu dem Waggon.)

in besonderen Rührwerken verseift, der gebildeten Seife wird Mineralöl zugesetzt, und das Schmierfett in einem anderen Rührwerk unter Wasserkühlung kalt gerührt. Je nach dem Verwendungsgebiet des Schmierfettes und dem erforderlichen Schmelzpunkt werden Zusätze von Hartfettsäuren oder von Natronlauge zur Bildung von Natronseifen gemacht.

Auch zur Herstellung von Bohrölen und Bohrpasten, die in erster Linie zum Kühlen von Werkzeugen beim Bohren und Schneiden von Metallen verwendet werden, dient Olein in Form seiner in Mineralöl gelösten Ammoniakseifen unter Zusatz von Wasser und eventuell Alkohol, bis eine haltbare Emulsion entstanden ist.

Theoretischer Teil.

Chemie und physikalische Chemie der Fettsäuren und ihrer Darstellung.

Von Dr. E. L. Lederer.

Während die Chemie der Fettsäuren mindestens ebenso gut durchgearbeitet ist wie die der Fette, ist das Gebiet der Physik und physikalischen Chemie der Fettsäuren gegenüber jenem der Glyzeride merkwürdig vernachlässigt; insbesondere findet man nirgend eine systematische Zusammenstellung der in Betracht kommenden Eigenschaften und Daten in Zusammenhang mit den entsprechenden Theorien. Es wäre daher verlockend gewesen, hier eine solche systematische physikalische Chemie der Fettsäuren zu bringen. Da aber dieses Buch hauptsächlich dem in der Praxis stehenden Chemiker dienen soll, war dieser Gedanke in voller Strenge nicht durchführbar, und es konnte nur dem Zweck und der Ausdehnung des Buches entsprechend versucht werden, ihn skizzenhaft und andeutungsweise durchzuführen. Daher wurde von einer Zitierung solcher Literaturstellen, die sich in den bekannten Handbüchern finden, meist abgesehen und hauptsächlich solche Quellen zitiert, die neuesten Datums sind. Die angeführten Konstanten und Zahlenangaben sind, soweit nicht ausdrücklich anders bemerkt, den bekannten Handbüchern von Landolt-Börnstein und Beilstein entnommen.

A. Die isolierten Fettsäuren.

1. Vorkommen und Uebersicht.

Die Fettsäuren kommen natürlich meist als Ester, entweder des Glyzerins in den Fetten oder höhermolekularer, hauptsächlich aliphatischer Alkohole in den Wachsen, nur in unerheblichen Mengen als freie Fettsäuren teils in Fetten, teils in Wachsen vor; vor kurzem wurden auch geringe Mengen in japanischen und anderen Erdölen gefunden.[1] Sie sind bis auf wenige Ausnahmen einbasische, unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, nichthydroxylierte oder hy-

[1] Vgl. Seifensiederztg. 1929, 44 (Ref. nach Journ. Fak. of Engin. Tokyo 1928, 293).

droxylierte, aliphatische Säuren mit überwiegend paarer Kohlenstoffatomzahl.

Durch diese Definition ist zugleich ihre Einteilung gegeben; die wenigen Ausnahmen werden anhangweise aufzuführen sein. Es sollen ferner hier nur die wichtigsten Vertreter genannt werden, da abgesehen von den niedrigmolekularen Fettsäuren auch jene den Chemiker in der Fettsäure-Industrie nicht interessieren, deren Vorkommen ein auf gewisse, ganz seltene Rohmaterialien beschränktes ist.

Unser Haupteinteilungsprinzip ist also das in gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, wobei jedesmal die Unterteilung in nichthydroxylierte und hydroxylierte zu machen ist.

a) Gesättigte, nichthydroxylierte Fettsäuren.

Diese haben die Bruttoformel $C_nH_{2n+1}.COOH$; in der nachstehenden Tabelle 16 sind die wichtigsten mit Namen, Molekulargewicht, Neutralisationszahl (N.Z.) und ihrem hauptsächlichsten Vorkommen angeführt:

Tabelle 16.
Gesättigte nichthydroxylierte Fettsäuren.

Namen	n	Mol. Gew.	N.Z.	Hauptsächlichstes Vorkommen in:
Buttersäure . . .	3	88,06	637,2	Kuhbutter
Kapronsäure . .	5	116,1	483,3	Kuhbutter, Kokosöl
Kaprylsäure . .	7	144,1	389,4	Kuhbutter, Kokosöl
Kaprinsäure . .	9	172,2	325,8	Kuhbutter
Laurinsäure. . .	11	200,2	280,3	Lorbeeröl, Kokosöl
Myristinsäure . .	13	228,2	245,9	Kokos-, Palmkernöl, Schweinefett usw.
Palmitinsäure . .	15	256,3	218,9	In fast allen Fetten; bes.: Palmöl, Bienenwachs
Stearinsäure . .	17	284,3	197,4	In fast allen Fetten; bes.: Talg
Arachinsäure [1]) .	19	312,3	179,7	Erdnußöl
Behensäure . . .	21	340,4	164,8	Behenöl
Karnaubasäure .	23	368,4	152,4	Karnaubawachs
Zerotinsäure . .	25	396	142	Bienenwachs
Montansäure . .	27	424	132	Montanwachs
Melissinsäure . .	29	452	124	Bienenwachs

b) Gesättigte, hydroxylierte Fettsäuren.

Von Bedeutung sind nur die mit einer Hydroxylgruppe von der Formel: $C_nH_{2n}\cdot OH\cdot COOH$ und die Dioxysäuren mit zwei Hydroxylgruppen: $C_nH_{2n-1}(OH)_2COOH$, von denen die ersteren meist nur künstlich hergestellt werden, jedoch Bedeutung als Zwischen-

[1]) Vgl. die Bemerkung Seite 263 (Fußnote 3).

produkte der Fettsäure-Industrie besitzen, z. B. bei der Sulfonierung der Oelsäure, wovon später noch die Rede sein wird.

α) Monoxysäuren:

Namen	n	Mol. Gew.	N.Z.	Hauptsächlichstes Vorkommen in:
Lanopalminsäure .	15	272	206	Wollfett
β-Oxystearinsäure .	17	300	187	künstlich hergestellt; Umwandlungsprodukt

β) Dioxysäuren:

Dioxystearinsäure .	17	316	177,6	Rizinusöl
Lanozerinsäure .	29	484	116	Wollfett

c) Ungesättigte, nichthydroxylierte Fettsäuren.

Bei diesen ist wieder nach der Anzahl der Doppelbindungen einzuteilen.

α) mit einer Doppelbindung $C_nH_{2n-1}.COOH$

Namen	n	Mol. Gew.	N.Z.	Hauptsächlichstes Vorkommen in:
Physetölsäure . .	15	254	221	Walrat, Robbentran
Oelsäure	17	282,3	198,8	In allen pflanzlichen und vielen tierischen Fetten
Eurukasäure . . .	21	338	166	Rüböl

β) mit zwei Doppelbindungen $C_nH_{2n-3}.COOH$

Linolsäure	17	280,3	200,2	Leinöl; trocknende Oele; Holzöl

γ) mit drei Doppelbindungen $C_nH_{2n-5}.COOH$

Linolensäure und ihre isomere Eläostearinsäure[1])	17	278,3	201,6	Leinöl

Säuren mit vier Doppelbindungen sind nicht mit Sicherheit festgestellt.

δ) mit fünf Doppelbindungen $C_nH_{2n-9}.COOH$[2])

Clupanodonsäure .	21	330	170	in allen Tranen.

[1]) Vgl. die Bemerkung Seite 266 (Fußnote 1).

[2]) Nach Arnaud (Bull. Soc. chem. France [3] 27, S. 484 und 489) findet sich in dem Tairinfett eine ungesättigte Säure mit einer Azetylenbindung, die er Tairinsäure nennt und der er die Konstitution

$$CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot C : C \cdot (CH_2)_4 \cdot COOH$$

zuschreibt.

d) Ungesättigte, hydroxylierte Fettsäuren.

Typus: $C_nH_{2n-2}.OH \cdot COOH$ Säuren mit mehr als einer Hydroxylgruppe sind nicht festgestellt. In diese Gruppe gehört die im Rizinusöl vorkommende Rizinolsäure und die ihr isomeren Rizin- und Rizinelaidinsäure, alle mit $n = 17$, dem Molekulargewicht 298 und der N.Z. 188.

e) Als Ausnahmen, die nicht in die obige Einteilung sich einfügen, sind zu nennen:

Zweibasische Fettsäuren: $C_nH_{2n}.(COOH)_2$

Die einzige hierher gehörige Säure[1]) ist die im Japantalg (dem sog. Japanwachs) vorkommende Japansäure mit $n = 20$ und dem Molekulargewicht 370. Die N.Z. ist entsprechend der Zweizahl der Karboxylgruppen 303.

Säuren mit verzweigten Ketten.

Nicht mit Sicherheit festgestellt scheint der verzweigte Charakter der Lignozerinsäure $C_{23}H_{47}COOH$, die somit der Karnaubasäure isomer wäre und das gleiche Molekulargewicht besitzt, wie diese. Ob auch die Arachinsäure nur eine Isobehensäure von der Formel $C_{21}H_{43}COOH$ ist, wie Ehrenstein und Stuewer[2]) haben feststellen wollen, ist durch die Untersuchungen Holdes[3]) mindestens stark zweifelhaft geworden. Somit kann die Regel, daß natürliche Fettsäuren keine verzweigten Ketten enthalten, noch nicht als widerlegt angesehen werden.

Säuren mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl.

Die ursprünglich als Margarinsäure (Chevreul) angesprochene Säure $C_{16}H_{33} \cdot COOH$ später (von Klimont) angeblich im Pferde- und Gänsefett wiedergefunden, hat sich als Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure erwiesen; auch andere im Montanwachs und bei der Oxydation von Paraffinen erhaltene Säuren sind als unpaarig noch nicht einwandfrei festgestellt, die Montansäure scheint die Zusammensetzung zu haben, die ihr in Tabelle 1 beigelegt ist. Der Nachprüfung auf die unpaare Zahl der Kohlenstoffe standhalten konnten bisher außer Valeriansäure (im Delphintran) nur die ungesättigte, nichthydroxylierte Tiglinsäure C_4H_7COOH, welche im Krotonöl, und die Asellinsäure $C_{16}H_{31}COOH$, die in Fischölen und Tranen vorkommt.

[1]) Sowohl Vorkommen wie Einheitlichkeit dieser Säure werden stark angezweifelt.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 105, 199, 1923.

[3]) Ber. 62, 177, 1929. Gestützt werden die Befunde Holdes neuerdings auch durch Jantzen (Diskussionsbemerkung zum Vortrag Holdes, Frankfurt, Chemikertagung 1930).

Zyklische Säuren.

Als zyklische Fettsäuren erwiesen sich die beiden im giftigen Chaulmugraöl vorkommenden Fettsäuren, die Hydnocarpussäure $C_{15}H_{27} \cdot COOH$ und die Chaulmugrasäure $C_{17}H_{31} \cdot COOH$.

2. Konstitutionsforschung.

a) chemisch.

Das Molekulargewicht der Fettsäuren wird im allgemeinen nicht durch Elementaranalyse und nachfolgende physikalische Methoden (Kryoskopie usw.), sondern durch die leicht bestimmbare Verseifungszahl (Neutralisationszahl) ermittelt (vgl. hierzu S. 273). Bekannt muß natürlich hierbei die Basizität der Säure sein, die u. a. auch daran erkannt werden kann, ob saure Salze von ihr erhalten werden können.

Die normale, unverzweigte Kette der gesättigten Fettsäuren wurde bereits von Krafft erkannt und durch fortgesetzten Abbau zu Säuren mit kleinerer Kohlenstoffzahl bis schließlich zur Pelargonsäure $C_9H_{17}COOH$, deren Bau durch Synthese bekannt war, bewiesen. Der Abbau erfolgte durch Destillation des Bariumsalzes der betreffenden Fettsäure mit Bariumazetat, wobei man ein Keton und durch dessen Oxydation mit Chromsäure — neben Essigsäure — die nächst niedrige Fettsäure erhält. Durch solche Untersuchungen wurde auch der verzweigte Charakter der Lignozerinsäure festgestellt.

Ebenso konnte die unverzweigte normale Kette der Säuren der Oel-, Linol- und Linolensäurereihe dadurch bewiesen werden, daß sie bei ihrer Reduktion (Hydrogenierung vgl. S. 274) Stearinsäure ergeben, wie auch ihre Ester bekanntlich bei dieser Behandlung sich in Stearinsäureester verwandeln.

Ebenfalls einfach und frühzeitig bekannt war die Bestimmung der Anzahl der Doppelbindungen bei den ungesättigten Fettsäuren durch Addition von Halogenen (vgl. den Abschnitt: Einwirkung der Halogene; Jodzahl), in neuerer Zeit durch die Rhodanometrie (Kaufmann).

Isomerien können durch Oxydation mit verdünnter, alkalischer Permanganatlösung oder saurer Persulfatlösung erkannt werden, wobei unter Bildung von durch ihren Schmelzpunkt charakteristisch unterschiedenen Oxysäuren an der Stelle jeder Doppelbindung zwei Hydroxylgruppen aufgenommen werden.

Zur Feststellung des Ortes der Doppelbindung wurde anfänglich versucht, die Kalischmelze anzuwenden, es zeigte sich jedoch, daß hierbei die Aufspaltung unabhängig von der ursprünglichen Lage der doppelten Bindung stets zwischen einem α- und β-Kohlenstoffatom erfolgte (Varrentrapp'sche Reaktion), nur bei den Dioxysäuren tritt die Aufspaltung tatsächlich zwischen den beiden

die Hydroxylgruppen enthaltenden Kohlenstoffatomen ein, so daß z. B. Dioxystearinsäure in Pelargonsäure und die zweibasische Azelainsäure $COOH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ zerfällt. Indirekt läßt sich allerdings daraus die Lage der Doppelbindung jener Fettsäuren erschließen, welche durch Behandlung mit alkalischer Permanganatlösung (s. oben) die betreffende Polyoxysäure ergeben.

Eine Konstitutionsbestimmung, die den Ort der doppelten Bindung mit Sicherheit ergibt, wurde von Baruch durch Behandlung mit Brom und alkoholischer Kalilauge unter Druck vorgenommen, wobei man eine Säure mit dreifacher Bindung in der Stelle der ursprünglichen doppelten erhält; behandelt man diese mit konzentrierter Schwefelsäure, so geht sie in eine Ketosäure über, die mit Hydroxylamin zwei isomere Ketoximsäuren ergibt; aus diesen entstehen wiederum unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure zwei isomere Säureamide (Beckmannsche Umlagerung), bei deren Behandlung mit rauchender Salzsäure in der Hitze an der Stelle der früheren Doppelbindung eine Aufspaltung des Moleküls erfolgt und man aus dem einen Isomeren ein normales Amin und eine zweibasische Säure, aus dem zweiten eine einbasische Säure und eine Aminosäure erhält. Aus der Art dieser Aufspaltungsprodukte ergibt sich eindeutig die Stelle der ursprünglichen Doppelbindung.

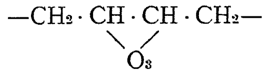
Auf diese Weise wurde gefunden, daß natürlich nur selten die 6,7-Oelsäure vorkommt; die in der Natur hauptsächlich auftretende ist die symmetrisch gebaute 9,10-Oelsäure

$$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH,$$

während die bei der Destillation der Fettsäuren (vgl. S. 281) entstehende Isoölsäure die 10,11-Oelsäure

$$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH \text{ ist.}$$

Außerordentlich fruchtbar erwies sich für die Konstitutionsforschung das Ozonisierungsverfahren von Harries. Zunächst stellte er fest, daß die Ozonide, welche man durch Behandlung ungesättigter Verbindungen mit Ozon erhält, beim Erwärmen mit Wasser (eventuell Eisessig) immer an der Stelle der ursprünglichen Doppelbindung zerlegt werden. Die Reaktion erfolgt in der Weise, daß an der Stelle der Doppelbindung ein Molekül Ozon aufgenommen wird:



Die primär nach Harries und seinen Mitarbeitern entstehenden Perozonide und Ueberperozonide mit einem bzw. zwei Sauerstoffatomen Mehrgehalt als das Ozonid, lassen sich durch Alkalien (Natronlauge, Natriumbikarbonat) in das normale Ozonid überführen, bei dessen Erhitzen mit Wasser (Eisessig) über die unbeständigen Aldehyde bzw. Halbaldehyde die entsprechenden ein- bzw. zweibasischen Säuren entstehen, z. B. aus dem Oelsäureperozonid die Pelargonsäure und die Azelainsäure, wodurch ihre Konstitution wiederum als die einer 9,10-Oelsäure erkannt ist. Die gleichen Zer-

setzungsprodukte liefert auch die Elaidinsäure, wodurch deren Raumisomerie mit der gewöhnlichen Oelsäure erwiesen ist. Aehnlich ergibt sich auch die Stereoisomerie der Eruca- und der Brassidinsäure.

Durch die Ozonidmethode wurde auch die Struktur der Eläostearinsäure[1]) zu

$$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$$

und der Linolensäure

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$$

ermittelt, bzw. die der Rizinolsäure

$$CHOH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH,$$

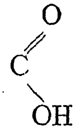
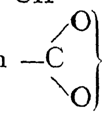
welche Goldsobel nach der Baruchschen Methode aufgestellt hatte, bestätigt.

Die mit der Oelsäure stereoisomere Elaidinsäure entsteht durch Behandlung der ersteren mit salpetriger oder schwefeliger Säure; im gleichen raumisomeren Verhältnis stehen zueinander, wie oben erwähnt, die Eruca- und Brassidinsäure, ferner die Rizinol- und Rizinelaidinsäure. Die schon von Baruch geäußerte Ansicht, daß von den jeweils zueinander gehörigen Säuren die eine die cis-, die andere die trans-Modifikation ist, hat viel Wahrscheinlichkeit für sich. Danach wäre[2]) z. B. die Oelsäure die trans-Modifikation von der Gestalt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH \\ \qquad\qquad\qquad\;\; \| \\ \qquad\qquad\qquad\; CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH \end{array}$$

die Elaidinsäure die cis-Modifikation von der Form:

$$\begin{array}{r} CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH \\ \| \\ COOH \cdot (CH_2)_7 \cdot CH \end{array}$$

Es wäre noch die Konstitutionsfrage zu erledigen, ob die Karboxylgruppe die Form  oder nach der Wernerschen Koordinationstheorie die Form  H erhalten soll; es zeigt sich, daß beide Formulierungen richtig sind, insofern als beide nicht nur mög-

[1]) Eibner und Rosomann, Chem. Umschau 1925, S. 146. Siehe auch Böesecken und Ravenswaay (Rec. trav. chim. 44, 241, 1925), die auf Grund der Molekularrefraktion (vgl. S. 304) drei Doppelbindungen finden, ferner H. P. Kaufmann, dem die Bromierung im Ultraviolett (Ber. 59, 1390 [1926]) und K. H. Bauer und Rohrbach (Chem. Umschau 1928, 53), und van Loon (Diss. Delft 1929), denen die Herstellung eines Hexabromids in Gegenwart von ultraviolettem Licht gelang (vgl. S. 279 u. 306).

[2]) Es scheint jedoch nach neueren, insbesondere auf der monomolekularen Spreitung (vgl. S. 268) basierenden Ueberlegungen richtiger zu sein, den beiden Modifikationen gerade die umgekehrten Formelbilder zuzuordnen.

lich sind, sondern auch nebeneinander in einem Gleichgewicht bestehen, welches abhängig ist von der Art der Fettsäure und, wenn sie gelöst ist, dem Lösungsmittel, in welchem sie sich befindet. Die erste Form stellt eine Pseudosäure dar, die für die Esterbildung maßgebend ist, die zweite eine echte Säure, welche die Salze der Fettsäuren (Seifen) liefert.

b) physikalisch.

In neuester Zeit ist der molekulare Aufbau der Fettsäuren auch auf physikalischem Wege teils durch das Studium der Oberflächenspannungserscheinungen, teils durch röntgenspektrographische Untersuchungen mit ziemlicher Sicherheit festgestellt worden.

Unabhängig voneinander und ziemlich gleichzeitig hatten Harkins[1]) und Langmuir[2]) aus der Oberflächenspannungsenergie bzw. der Ausbreitung von Fettsäuren auf Wasser die Anschauung ausgearbeitet, daß Moleküle von langen Ketten an ihren Enden polare Gruppen besitzen, die entweder „aktiv" (hydrophil) oder „inaktiv" (hydrophob) sind. Zu den ersteren gehört u. a. auch die Karboxylgruppe COOH, während die stark abgesättigte Methylgruppe CH_3-inaktiv ist. Aehnliche Anschauungen wurden übrigens schon früher hie und da geäußert.[3]) Bei kurzer Kette überwiegt in heteropolaren, d. h. Enden von verschiedenem Charakter besitzenden Verbindungen die Hydrophilie der aktiven Gruppe; daher sind die niederen Fettsäuren wasserlöslich, während bei den homöopolaren, d. h. zwei inaktive endständige Gruppen besitzenden Verbindungen, z. B. den Paraffinen, unter allen Umständen Hydrophobie, also Wasserunlöslichkeit vorhanden sein muß. Bei Verbindungen, deren verschieden polare Gruppen durch eine lange Kette getrennt sind, müssen dann die verschiedenen Pole dem Wasser gegenüber sich so verhalten, daß der hydrophile, gegen das Wasser gezogen — in dieses eintaucht —, der hydrophobe vom Wasser weggerichtet ist.

Auf Grund dieser Anschauungen konnte Langmuir die Größe der von einem Molekül an der Grenzfläche mit Wasser eingenommenen Fläche berechnen und fand hierfür folgende Werte:

bei	Palmitinsäure	$21 \cdot 10^{-16}$ qcm
	Stearinsäure	$22 \cdot 10^{-16}$ qcm
	Zerotinsäure	$25 \cdot 10^{-16}$ qcm
	Oelsäure	$46 \cdot 10^{-16}$ qcm

Im Durchschnitt zeigen also die gesättigten Fettsäuren unabhängig vom Molekulargewicht und daher auch von der Länge der Kette eine Bedeckungsfläche von $23 \cdot 10^{-16}$ qcm, die einfach ungesättigten eine doppelt so große. Uebrigens erwies sich, daß die

[1]) Journ. Amer. Soc. 1917, 354.
[2]) ibid. 1917, 1848.
[3]) Vgl. z. B. Reychler, Koll. Ztschr. 1912/13, 252; auch J. Perrin äußerte sich ähnlich.

Triglyzeride eine dreifach so große Fläche einnehmen, wie die zugehörigen Fettsäuren.

Durch Untersuchungen über die Verdampfungsgeschwindigkeit und die Existenz eines Oberflächenspannungsminimums für Natriumoleat kam Lecomte de Noüy[1]) auf einem anderen Wege zur Bestätigung dieser Zahlen, indem er für das Oelsäuremolekül eine Fläche von rund $49 \cdot 10^{-16}$ qcm errechnet.

In neuerer Zeit hat sich die Spreitung zu monomolekularen Schichten als Untersuchungsmethode in der organischen Chemie — und zwar gerade ausgehend von der Untersuchung höherer Fettsäuren — als sehr wertvolles Hilfsmittel erwiesen. Mit ihrer Hilfe findet Adam[2]) für die Fettsäuren an der Grenzfläche gegen Wasser die gleiche Raumbeanspruchung wie Langmuir, wobei er noch zeigen konnte, daß die Ketten der verschiedenen Fettsäuren gegen die Fläche verschiedene Neigung besitzen und sich sogar verbiegen können; damit erklärt er auch die größere Sitzfläche der Oelsäure, die an der Grenzfläche als zweidimensionales Gas vorhanden sein soll.

Auch die Länge der Kohlenstoffketten konnte Langmuir berechnen und fand sie z. B. bei Palmitinsäure zu $27 \cdot 10^{-8}$ cm, die Länge des Palmitinsäuretriglyzeridmoleküls war die gleiche. Bei der Palmitinsäure ist also das Molekül etwa 5,2 mal so hoch wie sein mittlerer Durchmesser; daraus würde aber bei einer gestreckten Kette folgen, daß die Abstände zweier Kohlenstoffatome in der Kette von einander kleiner wären, als der Abstand von zwei Kohlenstoffatome im Diamant, bekanntlich dem Grundtypus für die aliphatischen Verbindungen, bei dem dieser Abstand im Raumgitter durch röntgenspektrographische Untersuchungen mit großer Sicherheit zu $1{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm gefunden wurde. Daher schloß Langmuir, daß die Kohlenstoffe in den Fettsäuren und deren Estern nicht in gestreckter Kette, sondern im Zickzack angeordnet sind.

Zur gleichen Ueberlegung haben die röntgenspektrographischen Untersuchungen geführt, die einerseits nach der bekannten, theoretisch von Debye und experimentell von M. v. Laue gefundenen Kristallgitter-Methode, andererseits an Fettsäuren hauptsächlich von Bragg und seiner Schule (Glanzwinkel-Methode), bzw. von K. H. Meyer und seinen Mitarbeitern vorgenommen wurden.[3])

Gute Uebereinstimmung mit den oben angeführten Werten zeigt auch die folgende, dem Bericht von H. G. Grimm „Der Aufbau der Kristalle" (Chemikerkalender 1925) entnommene Zusammenstellung der von Becker und Jahncke und A. Müller gefundenen Zahlenwerte der „Identitätsperioden" (Dimensionen) einiger Fettsäuren in Ångström-Einheiten:

---

[1]) Compt. Rend. 178, 1102, 1924.

[2]) Adam und Tessop, Proc. Roy. Soc. Part IX, 1926; frühere Literaturstellen s. a. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik, Leipzig 1930, S. 489.

[3]) Vgl. das Zusammenfassende Referat von K. H. Meyer, Zeitschr. f. angew. Chem. 41, 938, 1928.

	d_1	d_2	d_3
Laurinsäure	27,0	4,11	3,68
Myristinsäure	32,2	4,12	3,72
Palmitinsäure	34,7	4,08	3,65
Stearinsäure	38,7	4,05	3,62
Behensäure	47,8	4,10	3,66

Bei den Untersuchungen von K. H. Meyer zeigten sich bei Fettsäuren, die auf einer ebenen Glasunterlage aufgestrichen oder aufgeschmolzen sind, parallel zur Unterlage Netzebenen, deren Abstand mit der Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül, also mit der Länge der Kohlenstoffkette gesetzmäßig zusammenhingen und von derselben Größenordnung waren, wie die von Langmuir berechneten Dimensionen; auf diesen Netzebenen bzw. auf der Glasplatte stehen die Fettsäuremoleküle senkrecht oder fast senkrecht.

Besonders gut studiert wurde von K. H. Meyer und R. Brill die Laurinsäure, bei der die Züchtung gut ausgebildeter Einzelkristalle gelungen war; sie konnten schließen, daß das Molekül eine Symmetrieebene besitzt, wodurch man wiederum zur Annahme gezwungen wird, daß die Fettsäuren ebene Zickzackketten bilden, ferner daß die Sauerstoffatome der Karboxylgruppe in der Symmetrieebene liegen, so daß eine spiralige Anordnung der Kette, die ja an sich denkbar wäre und die Verkürzung der Kette ebenfalls erklären würde, ausgeschlossen ist.

In der Zeichnung (Fig. 100), welche das Molekül der Laurinsäure in 40-millionenfacher Vergrößerung darstellt, ist die Zeichenebene die Symmetrieebene; die Dimensionen sind in Ångström-Einheiten (1 Å = 10^{-8} cm) angegeben. Der Zickzackwinkel beträgt 109½°.

Was den Aufbau des Laurinsäurekristalls, besonders die blätterige Struktur (Spaltbarkeit in Blättchen) betrifft, ergibt sich folgendes Bild, das durch Fig. 101 in 4-millionenfacher Vergrößerung anschaulich gemacht wird:

Die einzelnen Moleküle liegen im Laurinsäurekristall parallel nebeneinander derart, daß die aktiv-polaren Karboxylgruppen (in der Zeichnung durch Pfeilspitzen dargestellt) und die gesättigten inaktiven Methylgruppen (durch Punkte charakterisiert) alle in jeder Schicht gleichgerichtet sind; je zwei Schichten liegen so, daß den Karboxylgruppen der einen Karboxylgruppen der anderen, den Methylgruppen der einen Methylgruppen der anderen gegenüberstehen. Die Moleküle selbst stehen nicht (wie bei den Paraffinen) senkrecht, sondern sind je nach dem Charakter der Fettsäure mehr oder minder geneigt zur Spaltebene; bei der Laurinsäure beträgt dieser Neigungswinkel rund 50°. Worauf diese Neigung zurückzuführen ist, ist noch nicht vollständig geklärt; der Unterschied gegenüber den senkrecht stehenden Paraffinen deutet wohl darauf hin, daß es sich um eine spezifische Eigenschaft der Karboxylgruppe handelt.

Es läßt sich nun leicht verstehen, daß die nicht vollständig abgesättigten, also Nebenvalenzen besitzenden CH_2-Gruppen bei der

Parallellagerung aneinanderhaften, ebenso die Karboxylgruppen durch Nebenvalenzkräfte aneinander festgebunden sind, während die endständigen stark abgesättigten Methylgruppen keine oder nur höchst geringe Nebenvalenzbindung erfahren werden, so daß an dieser Stelle leicht eine machanische Aufspaltung in Blättchen erfolgen kann.

Die Uebertragung des Modells gelang K. H. Meyer unter Anlehnung an die Untersuchungen von Müller und Shearer[1]) auch

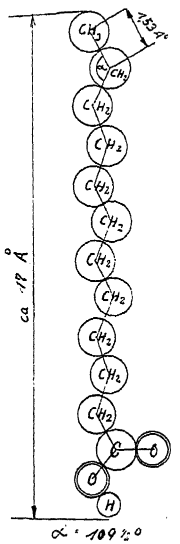


Fig. 100. Modell des Laurinsäuremoleküls.

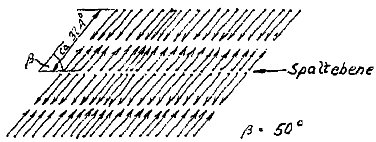


Fig. 101. Spaltebenen beim Laurinsäurekristall.

auf den molekularen Bau ungesättigter Fettsäuren. Bei jeder Doppelbindung zeigt sich eine Verkürzung des Abstandes der beiden Kohlenstoffatome im Molekül. Dies ist in der Fig. 102 durch Ueberschneiden der Kraftzentren angedeutet. Zugleich ergeben die beiden Darstellungen, Fig. 102a diejenige der Oelsäure, Fig. 102b diejenige der Elaidinsäure, ein Bild von der trans- und cis-Modifikation (vgl. S. 266) dieser beiden Isomeren.[2])

Wie sich die Moleküle der Fettsäuren in ihrer Anordnung im flüssigen (gelösten oder geschmolzenen) Zustand verhalten, ist noch

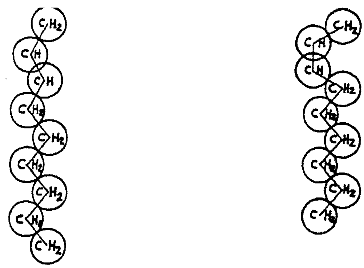
---

[1]) Journ. Chem. Soc. *123*, 3156 (1923).

[2]) Die beiden bisher noch nicht veröffentlichten Zeichnungen, Fig. 102a und 102b verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. K. H. Meyer, welcher sie mir freundlicherweise für diese Monographie zur Verfügung gestellt hat. Sie stellen nur die charakteristischen Ausschnitte aus der Fettsäurekette dar.

nicht klargestellt; die Möglichkeit der Verbiegung, insbesondere unter dem Einfluß der verhältnismäßig starken Oberflächenkräfte, ist zumindestens wahrscheinlich, doch bilden sich auch in diesem Falle offenbar blättchenähnliche Schichten aus. Möglicherweise werden hier vom Verfasser angeregte Untersuchungen über die Absorption von ultraviolettem Licht durch die Fettsäuren Klärung bringen.

Die Erkenntnis der Blättchenbildung und der etwas geneigten Lage der Fettsäuremoleküle gegenüber der Unterlage haben Veranlassung zu einer ganz neuen Theorie der Schmierwirkung gegeben, die auf diese Umstände Rücksicht nimmt (vgl. w. unten S. 302).



Kette einer ungesättigten Fettsäure.
trans Form z.B. Elaidinsäure. cis Form z.B. Ölsäure.

Fig. 102.

3. Synthese von Fettsäuren.

Die Synthese der Fettsäuren zum Zwecke konstitutiv eindeutige Verbindungen zum Studium zu erhalten, wurde bereits oben geschildert, soweit es sich um Abbau höherer Fettsäuren zu niederen handelt; desgleichen wurden die wichtigsten Synthesen, die eventuell berufen sein könnten, technische Bedeutung zu erlangen, im technischen Teile besprochen. Hier seien daher nur noch erwähnt die aufbauenden Synthesen durch Azetessigester und Malonester mit Halogenalkylen. Hierbei werden die entsprechenden Wasserstoffatome in den Estern durch Natrium ersetzt und die durch Einwirkung von Halogenalkylen entstehenden alkylierten Azetessig- bzw. Malonester durch alkalische Verseifung oder saure Spaltung in die betreffende Fettsäure und Essigsäure bzw. Kohlendioxyd zerlegt. Die Länge der erhaltenen Fettsäurekette hängt von dem verwendeten Halogenalkyl (meist Jodalkyl) ab und ist um zwei C-atome länger als die Kette des Alkyls.

Prinzipiell ähnlich ist der synthetische Aufbau von Fettsäuren durch Einwirkung von Zyaniden auf Jodalkyl, wobei zunächst Nitrile

erhalten werden, die durch Hydrolyse eine Fettsäure mit einer um ein C-atom längeren Kette, als das Alkyl hatte, liefern.

Wie schon früher erwähnt, kommen alle diese Synthesen für eine praktische Anwendung nicht in Frage.

4. Chemische Reaktionen und Konstanten (Kennzahlen).[1])

Hinsichtlich der Einwirkung chemischer Reagenzien ähneln die Fettsäuren, wenigstens die gesättigten, mit Ausnahme des Verhaltens ihrer kräftig reagierenden Karboxylgruppe, den Paraffinen wegen ihrer konstitutiven Aehnlichkeit mit diesen, besonders wenn sie höher molekular sind, und zeigen eine Reihe von Analogien. An dieser Stelle sollen zunächst nur jene Reaktionen besprochen werden, die nicht auf den Einfluß der Karboxylgruppe zurückzuführen sind, während die dazu gehörigen — Verbindungen mit Metallen, besonders Alkalien, Esterbildung usw. — der Behandlung in einem späteren Abschnitt unterzogen werden. Eine Ausnahme davon wurde nur gemacht hinsichtlich der Neutralisation (Verseifung) insofern, als zur Charakteristik der sauren Eigenschaft der Fettsäuren dieser Punkt vorweggenommen werden mußte, die Besprechung der Verseifungsprodukte jedoch unterblieb.

Im allgemeinen sind daher nach dem Gesagten die gesättigten Fettsäuren chemisch wenig angreifbar, um so mehr jedoch die ungesättigten, was sich schon aus dem Strukturbild infolge der geringeren, den Doppelbindungen innewohnenden Valenzkräfte voraussehen läßt.

a) Neutralisation durch Alkalien: Neutralisationszahl (Verseifungszahl).

Der saure Charakter der Fettsäuren erweist sich durch ihr Verhalten gegen Indikatoren, d. s. Farbstoffe, die entweder schwache Säuren oder schwache Basen sind und deren Lösungen im

[1]) Bezüglich der analytischen Ermittlung der Konstanten oder Ausführung der physikalischen Messungen, soweit sie rein wissenschaftlichen Charakter haben, auf die hier nicht eingegangen werden kann, sei auf die verschiedenen Handbücher und analytischen Werke, sowie die Lehrbücher der Physik und physikalischen Chemie hingewiesen, insbesondere auf Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstoffe und Oele, 6. Aufl., Kohlrausch, Praktische Physik, die „Einheitsmethoden des Reichsausschusses für Wirtschaftlichkeit" usw. Die für den praktisch in der Fettsäureindustrie arbeitenden Chemiker wichtigen analytischen Methoden wurden nach den Vorschriften der von der „Wizöff" ausgearbeiteten „Einheitsmethoden" (Wissenschaftlichen Verlags-Ges. m. b. H., Stuttgart) in einem eigenen Abschnitt: „Betriebsanalyse" gebracht.

nicht dissoziierten Zustand andere Farben zeigen als im dissoziierten; dabei darf deren Dissoziation jedoch nur so gering sein, daß die Ionenbildung erst beim Uebergang von der Säure (wenn der Farbstoff sauer ist; sonst von der Base) zum Neutralsalz eintritt. Da sauere oder alkalische Reaktion durch die Konzentration der Wasserstoff- bzw. der Hydroxylionen bedingt ist, wird sie auch durch die Konzentration dieser Ionen (bzw. deren negativen Logarithmus, den „Wasserstoffexponenten" p_H) ausgedrückt; Neutralität ist vorhanden, wenn die Wasserstoffkonzentration $[H^\cdot] = 10^{-7}$n oder, was dasselbe ist, $p_H = 7$ ist (bei 22° C), während bei größerer $[H^\cdot]$-Konzentration sauere Reaktion, bei geringerer alkalische herrscht. Wegen der verschiedenen Lage und des verschieden großen p_H-Bereiches, innerhalb dessen der Farbumschlag der Indikatoren eintritt, sind nicht alle für die Titration von Fettsäuren gleich geeignet; Lackmus beispielsweise versagt bei ihnen. Für die meisten Zwecke der Praxis werden Methylorange, Phenolphtalein oder unter Umständen Alkaliblau verwendbar und ausreichend sein (vgl. hierzu auch das Kapitel Betriebsanalyse). Erschwerend macht sich bei Titration u. a. der Umstand geltend, daß Hydrolyse bzw. Alkoholyse fälschend auf das Resultat einwirken kann.

Neuerdings wird vielfach an Stelle der visuellen Titration (Farbumschlag der Indikatoren) die direkte Bestimmung der p_H-Konzentration durch die elektrometrische (potentiometrische) Methode gesetzt.[1]) Im Prinzip besteht sie darin, daß das elektrische Potential einer in den Titrierbecher tauchenden Indikatorelektrode gegenüber einer Normalelektrode mittels der bekannten elektrischen Nullmethode (Kompensation) gemessen und graphisch dargestellt wird. Man erhält eine S-förmige Kurve, deren Wendepunkt das Umschlagpotential anzeigt.

Durch die entsprechende Laugenmenge kann eine Fettsäure, wie jede Säure, neutralisiert und dies nach den allgemein bekannten Methoden quantitativ durchgeführt werden. Die Anzahl mg KOH, welche zur Neutralisation von 1 g der betreffenden Fettsäure nötig sind, heißt deren Neutralisationszahl (N.Z.); sie ist bei reinen, lacton- und anhydridfreien Fettsäuren zugleich deren Verseifungszahl (V.Z.), weil sie angibt, wieviel mg KOH nötig sind, um 1 g vollständig in das Alkalisalz (Seife) zu überführen. Sind daneben noch unverseifbare Stoffe vorhanden, so spricht man von Verseifbarkeit (in Prozenten), d. i. der hundertfache Quotient aus der Neutralisationszahl der vorliegenden Fettsäure durch die Neutralisationszahl, welche die betreffende chemisch reine Fettsäure hätte.

Aus der Definition der Neutralisationszahl reiner Fettsäuren (N.Z.) folgt, daß sie gleich dem Quotienten: $\frac{56110}{\text{Molek. Gewicht}}$ sein muß

[1]) Für eingehenderes Studium dieser Methode sei verwiesen auf E. Müller, Elektrometrische Maßanalyse, 4. Aufl., Leipzig 1926, Verlag Steinkopff, sowie auf die „Fortschritte in der potentiometrischen Maßanalyse" vom gleichen Autor, Zeitschr. f. Angew. Chemie, 41, 1153, 1928.

und daher umgekehrt das Molekulargewicht reiner Fettsäuren (oder das durchschnittliche Molekulargewicht gemischter Fettsäuren) in einfacher Weise sich aus der Neutralisationszahl errechnen läßt.

b) Einwirkung von Wasserstoff. Hydrierzahl.

Wasserstoff wirkt weder im molekularen noch im naszierenden Zustand auf gesättigte Fettsäuren; hingegen vermag er sich in Gegenwart von Katalysatoren bei ungesättigten Fettsäuren an die Doppelbindung anzulagern. Ihre technisch enorm wichtige Anwendung findet diese Reaktion bekanntlich bei der Hydrogenierung der Oele, der sog. Oelhärtung. Durch die Aufnahme je zweier Wasserstoffatome an der Stelle der doppelten Bindung geht die ungesättigte Fettsäure hierbei in die gesättigte mit gleicher Kohlenstoffatomzahl über.

Der Katalysator ist bei dieser Reaktion notwendig und muß in feiner Verteilung vorhanden sein, gewöhnlich kolloidverteilt niedergeschlagen auf einem inaktiven Träger mit großer Oberfläche, ursprünglich Bimsstein, heute hauptsächlich Kieselgur. Der Träger ist jedoch — auch in der Praxis — nicht unbedingt erforderlich. Als Katalysatoren können unedle (vor allem Nickel) oder edle Metalle (Platin, Palladium, Osmium), letztere schon in minimalen Bruchteilen von Promillen, oder deren Oxyde und Salze bei verschiedenem Druck, auch Atmosphärendruck, und verschiedenen Temperaturen, bis zur Zimmertemperatur herab, dann jedoch nur bei allerfeinster Verteilung des Katalysators, Verwendung finden.

Die theoretische Frage, ob das reine Metall oder der Sauerstoff (das Oxyd) für die katalytische Reaktion als unentbehrlich angesehen werden muß (technisch wird eine Ausschaltung eines der beiden Faktoren kaum je möglich sein), also der Streit über die Richtigkeit der Ansicht „keine Fetthärtung ohne freies Metall“ (Normann) oder „keine Fetthärtung ohne Sauerstoff“ (Erdmann, Willstätter) scheint heute zugunsten der ersteren Auffassung entschieden zu sein.

Was den Mechanismus der Hydrogenierung selbst anlangt, glaubte man ursprünglich, daß eine primäre Bindung des Wasserstoffs an den Metallkatalysator erfolge; diese Ansicht ist heute als unrichtig erkannt, vielmehr wird gerade die ungesättigte Verbindung von der Katalysatoroberfläche adsorptiv oder wahrscheinlicher unter Bildung einer unbeständigen Komplexverbindung gebunden; dafür spricht vor allem der Umstand, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrogenierung linear mit dem Druck steigt, während sie im Falle der Zwischenbindung von Wasserstoff an den Katalysator aus theoretischen Gründen dem Quadrat des Druckes proportional sein müßte.

Die Eigenschaft der ungesättigten Verbindungen, sich katalytisch vollständig hydrogenieren zu lassen, ist die Grundlage für die Bestimmung jener chemischen Konstanten, die als Hydrierzahl

(H.Z.) (besser wäre wohl zu sagen: Hydrogenierungszahl) bezeichnet wird und welche ein besseres Kriterium für die Zahl der Doppelbindungen darstellt, als die später zu besprechende Jodzahl, weil, wie erwähnt, die Hydrogenierung stets quantitativ verläuft bzw. zum quantitativen Verlauf gebracht werden kann, was bei der Halogenanlagerung nicht immer der Fall ist. Trotzdem wird die Jodzahl als Kriterium wegen ihrer leichteren Bestimmbarkeit beibehalten. Die Hydrierzahl ist zu definieren als die hundertfache prozentuale Gewichtsmenge Wasserstoff, die eine ungesättigte Verbindung bei quantitativer Hydrogenierung aufnimmt.

c) Einwirkung von Sauerstoff; Hydroxylzahl, Azetylzahl.

Gegenüber dem molekularen Sauerstoff (Luftsauerstoff), Ozon oder Sauerstoff in statu nascendi sind die gesättigten Fettsäuren bei gewöhnlicher Temperatur fast völlig inaktiv, starke, konzentrierte und heiße Oxydationsmittel (alkalische und saure Permanganatlösungen, Chromsäure, Salpetersäure) zersetzen sie jedoch unter Abbau zu niedrigeren gesättigten Fettsäuren, unter Umständen bis zum Kohlendioxyd, wobei auch häufig zweibasische Säuren, wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure usw. entstehen. Viel empfindlicher sind die ungesättigten Fettsäuren, die an der Stelle der Doppelbindung leicht Sauerstoff aufnehmen und sich dabei je nach den Mengen des Oxydationsmittels und je nach dem, ob dieses sauer oder alkalisch angewendet wird (vgl. oben: Permanganat), teils in Oxyfettsäuren, teils in niedere gesättigte, ein- oder zweibasische Säuren verwandeln (vgl. hierzu S. 264 Konstitutionsforschung). Ebenso verhalten sich die hydroxylierten ungesättigten Fettsäuren (Typus: Rizinolsäure), nur daß sie aus der Luft direkt keinen Sauerstoff aufnehmen.

Bezüglich des Verhaltens der Fettsäuren gegenüber dem Ozon kann auf das hierüber bei der Besprechung der Konstitutionsforschung Gesagte verwiesen werden.

Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten der ungesättigten Fettsäuren gegenüber dem Luftsauerstoff. Oelsäure nimmt beim Stehen an der Luft im Laufe der Zeit mehr als das zwanzigfache ihres Volumens Sauerstoff auf und zeigt dabei jene Erscheinungen, die man als Ranzidität bezeichnet; es bilden sich Aldehyde, Lactone, Polymerisationsprodukte usw., neben niederen ein- und zweibasischen gesättigten Fettsäuren und Oxyfettsäuren. Während Metalle und Licht die Ranzidität in Gegenwart von Sauerstoff katalytisch beschleunigen, scheint eine Einwirkung derselben bei Fehlen von Sauerstoff nicht vorhanden zu sein, wenigstens ist dies für die Glyzeride nachgewiesen. Bei diesen gehen allerdings die Ranziditätserscheinungen in etwas anderer Weise vor sich, als bei den Fettsäuren, was mit der Zersetzung des durch den gleichzeitigen Spal-

tungsprozeß entstehenden Glyzerins (das sich als solches ja nicht in den ranzigen Fetten vorfindet), zusammenhängen dürfte.

In weit stärkerem Maße noch als die Oelsäure nehmen selbstverständlich die höher ungesättigten Fettsäuren an den Doppelbindungsstellen Sauerstoff auf.

Rascher als beim Stehen an der Luft bilden sich ferner oxydierte Fettsäuren beim Durchleiten oder Durchblasen von Luftsauerstoff bei höheren Temperaturen, wovon man technisch bei der Herstellung der sog. „geblasenen Oele" Anwendung macht, die dann höheres spezifisches Gewicht und größere Viskosität zeigen und darin den ungesättigten, hydroxylierten Fettsäuren ähnlicher werden, von denen sie sich jedoch durch ihre bessere Löslichkeit in den aliphatischen Kohlenwasserstoffen (Benzin, Petroläther) unterscheiden.

Im Zusammenhang mit der Sauerstoffaufnahme und den dadurch bedingten Veränderungen stehen zwei weitere Eigenschaften der Fettsäuren, die Eintrocknung und die Selbstentzündung.

Die bekannte und gefürchtete Selbstentzündlichkeit von mit Leinöl, Tranen oder deren Fettsäuren getränkten und diese hochungesättigten Fettsäuren daher in feiner Verteilung mit großer Oberfläche dem Luftsauerstoff darbietenden Lappen, Tüchern, Wolle und dgl. ist durch das Sauerstoffaufnahmevermögen bedingt und beeinflußt und ist daher bei Oelsäure noch gering, sehr groß dagegen bei Linol-, Linolen- und Eläostearinsäure. Der Grund, warum durch Zusatz von manchen Mitteln, z. B. β-Naphthol, die Selbstentzündlichkeit herabgesetzt wird, ist noch nicht bekannt;[1]) übrigens behalten die ungesättigten Fettsäuren diese ihre unangenehme Eigenschaft auch noch in Form ihrer Salze (Seifen) bei.[2])

Der Prozeß des Eintrocknens ist ein viel komplizierterer; er besteht neben der Oxydation auch in Polymerisations-, Kondensations-, Anhydridbildung und kolloiden Vorgängen, die an anderer Stelle besprochen werden sollen.

Als chemische Vorgänge bei der Sauerstoffaufnahme aus der Luft treten weitgehende Veränderungen der Fettsäuren unter Bildung flüchtiger Substanzen ein, so daß die Sauerstoffaufnahme nicht durch die Gewichtszunahme allein bestimmt werden kann. Bei Linol- und Linolensäure bildet sich primär ein gesättigtes bzw. ungesättigtes Diperoxyd, das Fumaraldehyd liefert, der selbst wieder in Acrolein und Kohlenmonoxyd oder Kohlendioxyd zerfällt. Auch Wasser entweicht beim Trocknungsvorgang; wird durch die Luftfeuchtigkeit das Verdunsten des Wassers verhindert, so wird dadurch der Oxydationsvorgang gehemmt. Alle diese Prozesse sind mit Volumsveränderungen komplizierter Art — anfänglich Ausdehnung mit nachheriger Zusammenziehung — verbunden, ohne daß Proportionalität mit der Gewichtszunahme bestünde.

[1]) Vgl. Morrell, Journ. Oil and Col. Chem. Assoc. 1927, 278.

[2]) Vgl. Chem. Umschau 1922, 119 und 151; daß aber auch andere Gründe für Selbsterwärmung von Seifen vorliegen können, siehe Lederer, Seifensiederztg. 1924, 479.

Das Auftreten von Fettsäureperoxyden spricht dafür, daß die als sogenannte Sikkative verwendeten Schwermetallseifen von ungesättigten oder Harzsäuren katalytisch durch Sauerstoffübertragung wirken.

Wie erwähnt, läßt sich quantitativ die aufgenommene Sauerstoffmenge nicht aus der Gewichtszunahme bestimmen, wenn auch diese für die verschiedenen Fettsäuren nach bestimmter Zeit meist charakteristische Werte besitzt. Ein gewisses Maß für die aufgenommene Sauerstoffmenge ist die Menge der gebildeten Oxyfettsäuren; sie kann entweder gravimetrisch bestimmt werden mit Hilfe ihrer Unlöslichkeit in niedrig siedendem Petroläther, wobei aber bedacht werden muß, daß einerseits die aus dem Petroläther sich abscheidenden Oxysäuren andere Fettsäuren mit eingeschlossen enthalten können, anderseits Oxysäuren, insbesondere Rizinolsäure, in Gegenwart anderer Fettsäuren auch in Petroläther zu einem recht erheblichen Betrage löslich sind.

Oder aber man bestimmt chemisch die Oxysäuremenge mittels der Azetylzahl, d. i. der Anzahl mg KOH, welche zur Bindung der aus 1 g azetylierter Substanz abgespaltenen Essigsäure erforderist, wobei genauere Werte erhalten werden, wenn statt der freien Fettsäuren die mit Methylalkohol veresterten Fettsäuren azetyliert werden, zweitens auch durch die Hydroxylzahl. Diese kann entweder nach Normann bestimmt werden, als Anzahl der mg KOH, die zur Neutralisation der aus dem azetylierten Produkt von 1 g Substanz freigemachten Essigsäure erforderlich ist, oder als sog. Alkoholhydroxylzahl nach Zerewitinoff, welche den Prozentgehalt an alkoholischen Hydroxylgruppen in Fettsäuren angibt und deren Bestimmung auf der Reaktion von Methylmagnesiumbromid mit der Hydroxylgruppe (Grignardsche Reaktion) unter Abspaltung von volumetrisch zu messendem Methan beruht. Sie kann bei reinen isolierten Fettsäuren vom Mol.-Gewicht M und der Anzahl n der Hydroxylgruppen berechnet werden zu: $\frac{1700\,n}{M}$

Die folgende Tabelle 17 enthält die Azetylzahlen und Hydroxylprozente einiger Oxyfettsäuren, um ein Bild über deren Größe zu geben; für gemischte Fettsäuren werden an späterer Stelle noch Werte angeführt werden.

Tabelle 17.

Acetyl- und Hydroxylzahlen von hydroxylierten Fettsäuren.

Säure	Acetylzahl	Hydroxylzahl nach Zerewitinoff
Oxystearinsäure	163,9	5,66
Dioxystearinsäure	280,3	10,75
Rizinolsäure	164,9	5,70

d) Einwirkung von Halogenen und Halogensäuren; Jodzahl, Hexabromidzahl, Rhodanzahl.

Die gesättigten Fettsäuren werden von Halogenen und deren Säuren nicht angegriffen, dagegen addieren die ungesättigten Fettsäuren, wie alle ungesättigten Verbindungen, an jeder Doppelbindung je zwei Atome eines Halogens und zwar Chlor und Brom, besonders in reinem (unverdünnten) Zustand, schon bei gewönlicher Temperatur so stark, daß daneben gleichzeitig auch Substitution eines Wasserstoffatoms der Fettsäure auftritt; Jod wird bei Zimmertemperatur nur träge, in der Hitze infolge Auftretens komplizierterer Reaktionen ungleichmäßig aufgenommen. Die Substitution kann bei Chlor und Brom dadurch gemildert werden, daß man diese Halogene und auch die Fettsäuren in Verdünnung (Eisessig) aufeinander wirken läßt. Die sonst träge Wirkung des Jods läßt sich durch mannigfache Mittel steigern und regelmäßig (quantitativ) machen, z. B. durch Hinzufügen von Quecksilberchlorid zur alkoholischen Jodlösung, wobei das entstehende Jodmonochlorid es ist, welches die glatte Anlagerung bewirkt. Darauf beruht die ursprüngliche Methode der Jodzahlbestimmung von v. Hübl. Unter Jodzahl (J.Z.) versteht man die Prozentmenge Halogen, berechnet als Jod, welche von der betreffenden Substanz unter bestimmten Verhältnissen (best. Verdünnung, Einwirkungsdauer, Halogenüberschuß, Art des Halogenüberträgers) addiert wird. Auf der Variation dieser Verhältnisse beruhen die verschiedenen Jodzahlbestimmungsmethoden, auf die hier nicht eingegangen werden kann.

Die J.Z. reiner Fettsäuren läßt sich aus dem Atomgewicht des J (127), der Anzahl n der Doppelbindungen und dem Molekulargewicht M der Fettsäure berechnen:

$$J.\,Z. = \frac{25400\ n}{M}$$

Bei einer dreifachen Bindung werden unter Aufrechterhaltung einer Doppelbindung nur zwei Halogenatome addiert, wenn mit Jod gearbeitet wird, dagegen werden auch hier Jodhalogene (JCl, JBr) fast quantitativ addiert.

Die Bromierung von Fettsäuren wird zur wissenschaftlichen Isolierung ungesättigter Fettsäuren (z. B. Linolensäure aus Gemischen mit Linol- und Oelsäure; vgl. später: Hexabromidzahl) verwendet, die aus dem Bromadditionsprodukt wieder erhalten werden können durch Entbromen mittels Zink und Alkohol oder Zinn und alkoholischer Salzsäure. Häufig werden aber hierbei stereoisomere Umlagerungsprodukte der ursprünglichen Säure erhalten.

Auf die quantitative Anlagerung der Halogene ist auch der Charakter und die Lage der Doppelbindung, also die Konstitution der Fettsäure von Einfluß; sie findet um so glatter statt, je weiter die Doppelbindung von der Karboxylgruppe entfernt ist; so erhält man z. B. bei der 2,3-Oelsäure nach der Hüblschen Methode nur Jodzahlen zwischen 3 und 18, während die gleiche Methode bei der 9,10-Oelsäure das theoretische Resultat von 89,9 ergibt. In solchen

Fällen ist es zweckmäßig, zur Bestimmung der Doppelbindungen die Hydrierzahl (vgl. oben) zu ermitteln, weil, wie dort erwähnt, der Wasserstoff immer (wegen seines elektropositiven Charakters) quantitativ angelagert wird.

Die Bromierungsprodukte der Fettsäuren mit verschiedener Anzahl von Doppelbindungen verhalten sich verschieden hinsichtlich ihrer Löslichkeit in gewissen Lösungsmitteln, z. B. in Eisessig, in welchem die Di- und Tetrabromide, jedoch nicht die Hexa- und Dekabromide löslich sind. Die beiden letzteren unterscheiden sich wieder dadurch, daß die Dekabromide im Gegensatze zu den Hexabromiden in heißem Benzol nicht löslich sind, weiter besitzen sie auch einen um etwa 20° höheren Schmelzpunkt (ca. 200°), bei welchem sie sich bereits zersetzen, während die Hexabromide unzersetzt schmelzen. Auf diesen Eigenschaften beruht die Erkennung von linolensäurehaltigen trocknenden Oelen durch die Hexabromidzahl, d. i. die Prozentmenge von Hexabromiden, die sich unter Einhaltung bestimmter Vorschriften aus der Fettsäure fällen läßt, und der Nachweis von Tranen (vgl. oben: Clupanodonsäure).

Ebenso wie die Halogene selbst werden auch die Halogenwasserstoffsäuren schon bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck, wenn sie konzentriert und im Ueberschuß vorhanden sind, von den ungesättigten Fettsäuren addiert, wobei halogensubstituierte gesättigte Fettsäuren entstehen. Bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Phosphor tritt an Stelle der Addition Reduktion zu gesättigten Fettsäuren unter Halogenabscheidung ein (erste Hydrogenierung von Oelsäure durch Goldschmidt).

Bei der Addition von unterchloriger Säure durch ungesättigte Fettsäuren entstehen Chloroxyfettsäuren; ebenso scheint es, daß bei der Jodzahlbestimmungsmethode nach Margosches aus den wässerigen Jod- bzw. Jodjodidlösungen nicht Jod aufgenommen wird, sondern daß von den beiden, bei der Hydrolyse des Jodmoleküls entstehenden Verbindungen JOH und JH die erstere sich addiert. Uebrigens gelang es auch zu zeigen (A. Grün), daß die gleichen Verhältnisse auch bei Chlor in Gegenwart von Wasser stattfinden, und daher auch direkt aus Chlor unter gleichzeitiger Salzsäurebildung Chloroxyfettsäuren entstehen können.

Aehnlich wie die Halogene verhält sich das auch sonst halogenähnliche Rhodan; es ist das Verdienst von H. P. Kaufmann, dieses Verhalten für die Charakteristik der Fette und Fettsäuren ausgearbeitet und die Rhodanzahl als Kennzahl und Mittel zur Erkennung der Zusammensetzung von Fettsäuren angewendet zu haben.[1])

Läßt man Rhodanlösungen im Ueberschuß auf Fette oder Fettsäuren einwirken, so werden in bestimmter Zeit konstante Mengen davon gebunden; eine Substitution findet fast nicht statt. Die Pro-

[1]) Von den vielen Veröffentlichungen Kaufmanns über dieses Thema sei nur die recht zahlreiche Literaturzitate enthaltende Zusammenfassung in der Seifensiederzeitung 1928, S. 297, angeführt.

zentmenge Rhodan, ausgedrückt durch die äquivalente Jodmenge, die von der Substanz gebunden wird, heißt die rhodanometrische Jodzahl oder kurz Rhodanzahl. Bei Fettsäuren mit einer Doppelbindung ist die Rhodanzahl gleich der Jodzahl, bei zweifach ungesättigten wird aber nur an eine Doppelbindung Rhodan angelagert, daher unterscheiden sich hierbei Jod- und Rhodanzahl so charakteristisch, daß aus der Kenntnis beider die Zusammensetzung der Fettsäure oder des Fettsäuregemisches ermittelt werden kann. Natürlich gilt dies nur, wenn keine höher ungesättigten Fettsäuren zugegen sind, für welche die Erkennungsmethoden noch nicht völlig durchgearbeitet wird. Die rhodanometrische Methode ist wegen der partiellen Absättigung der mehrfachen Doppelbindungen hervorragend geeignet, bei der Kontrollierung des Hydrogenierungsvorgangs in theoretischer und praktischer Hinsicht Dienste zu leisten.

e) Einwirkung von salpetriger und Salpetersäure.

Salpetrige Säure führt schon in geringen Mengen die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen einfach (nicht jedoch die höher) ungesättigten Fettsäuren ohne Addition in stereoisomere, feste Produkte über (s. oben: Elaidinsäure, Brassidinsäure, Rizinelaidinsäure).

Auf die Wirkung der Salpetersäure, soweit sie sich nicht bei der Sauerstoffabgabe zersetzt und dann wie die salpetrige Säure wirkt, ist bereits bei der Besprechung der Oxydationsvorgänge von Fettsäuren hingewiesen worden (S. 275).

f) Einwirkung von Schwefel und Schwefelchlorür.

In der Kälte greift Schwefel die Fettsäuren nicht an, in der Hitze werden die gesättigten Fettsäuren erst bei Temperaturen über 200° unter Substitution (und daher Schwefelwasserstoffentwicklung) merklich angegriffen, ungesättigte Fettsäuren lagern schon bei niedrigen Temperaturen (beispielsweise Oelsäure bei 130°), Schwefel an die Doppelbindung an; bei höheren Temperaturen — über 200° — tritt aber auch bei ihnen Substitution ein. Sehr ähnlich wie der elementare Schwefel verhält sich das Schwefelchlorür S_2Cl_2, es ergibt bei den ungesättigten, flüssigen Fettsäuren zähflüssige Reaktionsprodukte (bei den Glyzeriden jedoch feste) offenbar unter Anlagerung an die Doppelbindung in ähnlicher Form, wie dies bei den Halogenverbindungen, z. B. dem Jodmonochlorid, besprochen wurde.

Bei den Glyzeriden werden die eben geschilderten Reaktionen zur Erzeugung von Kautschukersatzprodukten, den sog. braunen bzw. weißen Faktis, technisch verwendet.

g) Einwirkung von schwefeliger und Schwefelsäure.

Schwefelige Säure reagiert bei höheren Temperaturen mit den ungesättigten Fettsäuren in gleicher Weise wie die salpetrige Säure; auch hier wurde keine Addition (Sulfonsäurebildung) ge-

funden. Ebenso wie auch bei der Einwirkung der salpetrigen Säure läßt sich die Umwandlung der flüssigen einfach ungesättigten Fettsäuren in die stereoisomeren cis-Modifikationen analytisch für die Charakterisierung nichttrocknender Oele bzw. deren Säuren verwenden, dagegen nicht technisch zum Zwecke der Härtung.

Weit komplizierter ist die Einwirkung der Schwefelsäure, insbesondere der konzentrierten, auf die ungesättigten Fettsäuren, wobei wieder ein Unterschied zwischen hydroxylierten und nichthydroxylierten vorhanden ist. Wirkt konzentrierte Schwefelsäure z. B. auf Oelsäure, so findet als Hauptreaktion eine Addition der Schwefelsäure an die Doppelbindung statt, es bildet sich Oxystearinschwefelsäureester (Oleinschwefelsäure)

$$C_{17}H_{34} \cdot OSO_3H \cdot COOH,$$

der beim Kochen mit Wasser sich in Oxystearinsäure und Schwefelsäure spaltet; diese Oxystearinsäure geht bei der Destillation unter Wasserabgabe in die bei gewöhnlicher Temperatur feste Isoölsäure über. Von dieser Reaktion macht man bei der Spaltung der Fette (Säureverfahren, vgl. S. 52 ff. und S. 248) mit nachfolgender Destillation Gebrauch.

Behandelt man Oelsäure mit konzentrierter Schwefelsäure in Lösungen mit gewissen aromatischen Kohlenwasserstoffen (z. B. Naphthalin, Cymol usw.), so entstehen aromatische Sulfofettsäuren (z. B. Naphthalinstearosulfosäure), die, wie im technischen Teil dieses Buches besprochen wurde, als Reaktivspalter Verwendung finden (vgl. auch S. 104 ff.).

Noch viel komplexer ist das Verhalten der hydroxylierten ungesättigten Fettsäuren (Rizinolsäure) gegenüber konzentrierter Schwefelsäure; es entstehen hierbei: eine zweibasische Rizinolschwefelsäure $C_{17}H_{32} \cdot OSO_3H \cdot COOH$, deren wässerige Lösung schäumt; die Säure selbst und deren saure Salze werden durch Salze (NaCl) oder verdünnte Mineralsäuren ausgesalzen, ähneln also in ihren Eigenschaften den Seifen. Das Natriumsalz ist von Nishizawa und Winokuto in reiner Form isoliert worden (Chem. Umschau 1929, S. 79). Daneben bilden sich noch Dioxystearinsäure, Dioxystearoschwefelsäure als Additionsprodukt, ferner die zweibasische Dirizinolsäure, auch Estolide (innere Ester) usw. Diese Reaktion, die noch nicht in allen Einzelheiten geklärt ist, wird in der Technik zur Erzeugung der sog. echten Türkischrotöle verwendet.

h) Einwirkung von Phosphor und Phosphorverbindungen.

Von der katalytischen Wirkung des Phosphors bei der Reduktion ungesättigter Fettsäuren zu gesättigten war bereits früher die Rede (vgl. S. 224). Bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd

entstehen aus den Fettsäuren Anhydride, bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, auch Thionylchlorid, bilden sich aus den gesättigten Fettsäuren Säurechloride, bei ungesättigten, besonders mehrfach ungesättigten, sind die Reaktionen komplizierter.

i) Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid lagert sich an die Hydroxylgruppe der hydroxylierten Fettsäuren unter Wasserstoffaustritt (und Essigsäurebildung) die Azetylgruppe an, und es ergeben sich azetylierte Fettsäuren (vgl. Azetylzahl S. 277). Daneben tritt aber auch leicht Bildung von normalen und gemischtsäurigen Anhydriden und inneren Estern ein, welche die Bestimmung der wahren Azetylzahl erschwert.

5. Physikalische Eigenschaften und Konstanten.

Die physikalischen Eigenschaften und Konstanten der Fettsäuren ändern sich in der homologen Reihe, besonders der gesättigten Fettsäuren, zufolge ihres verhältnismäßig einfachen chemischen Baues meist auch in einfacher und regelmäßiger Weise. Trotzdem sind manche physikalischen Konstanten noch nicht genügend genau bekannt, häufig bei den zugehörigen Glyzeriden besser untersucht, als bei den Fettsäuren, mitunter auch bei den gemischten (natürlichen) Fettsäuren eher studiert, als bei den isolierten. Manchmal mag der Grund für diese Vernachlässigung darin liegen, daß die Kenntnis der betreffenden physikalischen Konstanten für die Praxis bedeutungslos und ihre Größe zu wenig charakteristisch ist und daher für Analyse und Erkennung nicht in Betracht kommt.

a) Löslichkeit der Fettsäuren.

α) In Wasser:

Reichert-Meißl-Zahl; Polenske-Zahl.

Die niedrigsten für uns hier nicht in Betracht kommenden Fettsäuren sind in Wasser vollkommen löslich bzw. in jedem Verhältnis mit ihm mischbar. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Löslichkeit stark ab, so daß schon die mittleren Glieder von der Kapronsäure an bis zur Kaprinsäure selbst in heißem Wasser schwer, die höheren praktisch unlöslich sind.

Nach Müller von Blumencron[1]) lösen sich in Wasser von 15° C 0,068 Mole Kapronsäure und 0,0043 Mole Kaprylsäure, nach

[1]) Müller v. Blumencron, Ztschr. deutsch. Oel- u. Fett-Ind., 42, 102 ff. (1922).

einer ungefähren Angabe von Windisch und Dietrich[1]) 0,00033 Mole Kaprinsäure.

Auf der Wasserlöslichkeit der niederen und mittleren Fettsäuren beruht die Bestimmung der sog. Reichert-Meißl-Zahl, das ist die Anzahl ccm einer $^1/_{10}$ normalen Lauge, welche die aus 5 g Substanz erhaltenen flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren neutralisieren. Sie dient zur Unterscheidung der Fettsäuren von Naturbutter (bei welcher sie die Größe 20 bis 33 hat) und Kokosöl, Palmkernöl oder Schmalz, bei denen in der gleichen Reihenfolge die Zahlen lauten: 5 bis 8, 4 bis 6, 0 bis 1.

Im Zusammenhang mit ihr wird, wenn Verdacht auf Fälschung vorliegt, auch die sog. Polenske-Zahl bestimmt, das ist die Zahl der ccm einer $^1/_{10}$ normalen Lauge, welche die flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren aus 5 g Substanz neutralisieren; diese ist gerade bei Butter klein (1,3—3), dagegen bei Palmkernöl und Kokosöl größer (8,5—11 bzw. 17—18).

β) In Alkoholen und Aethern.

In Aethylalkohol sind die ungesättigten Fettsäuren bis zur Zimmertemperatur herab in jedem Verhältnis löslich, nur die Eläostearinsäure macht mit ihrer Schwerlöslichkeit eine Ausnahme. Bei den gesättigten Fettsäuren nimmt die Löslichkeit mit fallender Temperatur und steigendem Molekulargewicht stark ab; so sind in einem Teil 96-prozentigen Alkohols nur löslich:

Palmitinsäure 0,09 Teile bei 20°, 0,01 Teil bei 0°; Stearinsäure 0,025 Teile bei Zimmertemperatur.

In einem Teil 90-prozentigen Alkohols sind z. B. von der Arachinsäure bei 20° löslich 0,00045 Teile, bei 15° nur 0,0002 Teile.

Hydroxylierte Fettsäuren sind in Alkohol sehr leicht löslich.

Bei allen Fettsäuren mit Ausnahme der niedrigsten sinkt die Löslichkeit in Alkohol sehr stark bei Verdünnung mit Wasser.

Bei Vorhandensein mehrerer Fettsäuren tritt eine Löslichkeitsbeeinflussung in dem Sinne ein, daß die schwerer lösliche durch Anwesenheit einer leichter löslichen etwas besser löslich wird; bekannt ist ferner die Beeinflussung der Löslichkeit von Triglyzeriden in Alkohol durch Gegenwart freier Fettsäuren im gleichen Sinne, während reine Fette (mit Ausnahme des Rizinusöls) in Alkohol nur sehr wenig löslich sind.

In den höheren Alkoholen sind die Fettsäuren durchweg leichter löslich bzw. mit ihnen mischbar (vgl. Wachse); die mehrwertigen Alkohole dagegen, z. B. Glyzerin, lösen Fettsäuren nicht. Hinwiederum sind die zyklischen Alkohole (Hexalin = Zyclohexanol, Methylhexalin) ausgezeichnete Lösungsmittel für Fettsäuren, ebenso die Aether.

[1]) Windisch und Dietrich, Biochem. Ztschr. 97, 133 (1919).

γ) In sonstigen Lösungsmitteln.

In allen sonstigen Fettlösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Azeton, den aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, den gechlorten Kohlenwasserstoffen, den hydrogenierten Naphtalinen (Tetralin, Dekalin), in Anilin, Pyridin, den meisten Estern usw. sind die Fettsäuren leicht löslich, meist noch leichter als die entsprechenden Glyzeride. Im allgemeinen steigt bei ähnlich gebauten Verbindungen die Lösungsfähigkeit gegenüber den Fettsäuren mit ihrem Molekulargewicht.

Nach Pescheck[1]) enthält eine bei 0° C gesättigte Lösung von Palmitinsäure in Tetrachlorkohlenstoff 0,472% Fettsäure.

Eine Ausnahme von der leichten Löslichkeit machen nur die hydroxylierten Fettsäuren gegenüber den Kohlenwasserstoffen von niedrigem Molekulargewicht und daher niedrigem Siedepunkt; sie sind z. B. in ganz niedrig siedendem Petroläther so wenig löslich, daß sich darauf die Bestimmung des Gehalts an Oxyfettsäuren gründet. Jedoch sind immer noch manche von ihnen in erheblichem Maße löslich, z. B. die Rizinolsäure, und die Löslichkeit wird gesteigert durch die Anwesenheit anderer leichter löslicher Fettsäuren (vgl. S. 151).

Auf die Löslichkeit in anorganischen Säuren oder Anhydriden (Schwefelsäure, flüssiges Schwefeldioxyd) braucht hier wegen der geringen Bedeutung derselben für die Fettsäure-Industrie nicht eingegangen zu werden.

Löslich sind die Fettsäuren auch in Eisessig oder hochprozentiger Essigsäure, wobei die Löslichkeit in charakteristischer Weise von der Temperatur abhängig ist. Die Bestimmung der sog. kritischen Lösungstemperatur, d. i. jener Temperatur, bei welcher in Lösungen von einem Gewichtsteil Fettsäure in zwei Gewichtsteilen Essigsäure (81,18 %ig) beim Abkühlen Trübung eintritt, beruht auf dieser Temperaturabhängigkeit. Die kritische Lösungstemperatur steigt im allgemeinen mit dem Molekulargewicht und liegt bei den meisten gesättigten und ungesättigten Fettsäuren zwischen 90 und 98°; stark ungesättigte Fettsäuren haben niedrigere kritische Lösungstemperaturen (etwa 70°), noch niedriger sind die der niedrigmolekularen und der hydroxylierten Fettsäuren (Rizinolsäure etwa 13°), jedoch sind alle diese Zahlenangaben in der Literatur recht schwankend.

b) Schmelzpunkt; Schmelzpunktserniedrigung.

Die Schmelzpunkte der Fettsäuren mit paarer C-Atomzahl steigen innerhalb einer homologen Reihe ziemlich regelmäßig mit dem Molekulargewicht; isomere Verbindungen können sich erheblich im Schmelzpunkt voneinander unterscheiden, wie schon bei

[1]) Pescheck, Dissert. Leipzig, 1919.

den raumisomeren Verbindungen der Oelsäure usw. erwähnt wurde. Auch geringe Verunreinigungen oder Beimengungen homologer Verbindungen haben beträchtliche Schmelzpunktsdepressionen (siehe weiter unten) zur Folge, so daß mit der immer sich steigernden Reinheit der dargestellten Fettsäuren auch die Literaturangaben über die Schmelzpunkte höher werden.[1])

Tabelle 18.

Schmelzpunkte einiger Fettsäuren.[2])

Buttersäure .	-2 bis +2°	2,3—Oelsäure . .	59°
Kapronsäure .	— 1,5	9,10-Oelsäure . .	14
Kaprylsäure .	16,5	Isoölsäure . . .	45
Kaprinsäure .	31,4	Elaidinsäure . . .	44,4
Laurinsäure .	44		
Myristinsäure	53,8	Linolsäure . . .	—8 bis —7
Palmitinsäure	62,5		
Stearinsäure .	70,5	Eläostearinsäure .	43—44
Arachinsäure .	74,5		
Behensäure .	82	Rizinolsäure . . .	5
Karnaubasäure	72,5	Rizinelaidinsäure .	53
Zerotinsäure .	77,8	Lanopalminsäure .	88
Montansäure .	86	Dioxystearinsäure	142
Melissinsäure .	86	Japansäure . . .	118

Die Schmelzpunkte der beiden zyklischen Säuren sind: Hydnokarpussäure 59°, Chaulmugrasäure 68°.

Bekanntlich zeigt sich bei der Auflösung fremder Stoffe in einem Lösungsmittel eine Gefrierpunktserniedrigung, deren Größe Δt bei Zugabe von m g Fremdsubstanz vom Molekulargewicht M zu 100 g des Lösungsmittels sich nach van't Hoff ergibt zu: $\Delta t = E \cdot \frac{m}{M}$

E selbst wieder läßt sich berechnen aus der Gaskonstanten R (= 1,985 cal) der Schmelzwärme w des Lösungsmittels in cal/g und dessen absoluter Schmelztemperatur T. Es ist dann $E = \frac{R \cdot T^2}{100\,w}$

In der nachfolgenden kleinen Tabelle sind für einige Fettsäuren die beobachteten (aus Schmelzpunktserniedrigungen gefundenen) und die aus den Formeln berechneten Werte von E wiedergegeben:

[1]) Von Levene und West (Journ. Biol. Chem. 18, 463, 1914 und 59. 903, 1924) sind für die normalen Säuren C_nH_{2n+1} COOH nach mehrfachem Umkristallisieren aus Aceton höhere Schmelzpunkte gefunden worden und zwar für

n = 11: 47,5—48°, 13: 57,5—58°, 15: 63,5—64°, 17: 70,5—71,5°, 19: 76—77°, 21: 81—82°, 23: 85—86°, 25: 88—89°.

Möglicherweise hängt dies aber mit der Art der Schmelzpunktsbestimmung (rascher Temperaturanstieg) zusammen.

[2]) Nach Holde, 6. Aufl., S. 485/487.

Tabelle 19.
Schmelzpunkterniedrigungskoeffizienten.[1]

Fettsäure	$E_{gef.}$	$E_{ber.}$
Kaprinsäure	47	48,2
Laurinsäure	44	44,7
Myristinsäure	—	45,3
Palmitinsäure	43	44,1
Stearinsäure	44	40,6
2,3 Oelsäure (trans)	35,8	—

Der stark abweichende Wert bei der Stearinsäure ist begründet durch die wahrscheinlich noch nicht richtig gefundene Schmelzwärme der Stearinsäure, welche in der Literatur mit 47,6 cal/g bei einem Schmelzpunkt von 64° angegeben wird. Da der Schmelzpunkt viel niedriger ist, als der heute gültige, scheint dem Beobachter unreines Material vorgelegen zu haben, woraus sich die Unstimmigkeit zwischen der beobachteten Schmelzpunktserniedrigung und ihrem berechneten Werte erklären läßt.

Das van't Hoffsche Gesetz ist aber nicht geeignet zur Bestimmung der Schmelzpunktsdepression von Fettsäuregemischen unter den Schmelzpunkt, der sich nach der Mischungsregel berechnen läßt (vgl. auch S. 321), da in diesem Falle anscheinend keine einfachen Lösungsvorgänge stattfinden, sondern vielleicht Komplexbildungen (Assoziationen); jedenfalls ist der tatsächliche Schmelzpunkt bei Fettsäuregemischen um mehrere Grade niedriger als der aus der angegebenen Formel errechnete.

Aus thermodynamischen Grundsätzen[2]) läßt sich ableiten, daß einer Steigerung des Druckes dp eine Erhöhung bzw. Verminderung des Gefrierpunktes dT entspricht:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \cdot (V - V')}{r}$$

worin V das spezifische Volumen der flüssigen, V′ das der festen Substanz und r die Schmelzwärme in Literatmosphären $\left(= \frac{gcal}{24,19}\right)$ ist, der Schmelzpunkt und die Temperatur in der absoluten Skala, der Druck in Atmosphären, die Volumina in Litern gemessen werden.

Für Laurinsäure ist beispielsweise $T = 317^0$, $V = 0,001143$, $V' = 0,001132$, $r = 1,89$ und daher $\frac{dT}{dp} = + 0,0184^0/at$, d. h. durch Steigerung des Drucks um je eine Atmosphäre wird der Schmelz-

[1]) Die Werte $E_{gef.}$ sind aus Nernst, Theoretische Chemie, 10. Aufl., S. 158, entnommen; die Werte $E_{ber.}$ wurden vom Verfasser auf Grund der in den Tabellen 18 und 25 angeführten Schmelzpunkte und Schmelzwärmen errechnet, die neueren Datums sind als jene, welche Nernst zur Verfügung standen; die Uebereinstimmung ist daher im allgemeinen noch besser, als die von Nernst angegebene.

[2]) Siehe z. B. Nernst, Theor. Chemie, 10. Aufl., S. 78.

punkt um 0,0184° erhöht, im Gegensatze z. B. zu Wasser, wo er erniedrigt wird und zwar um einen etwa 2½ mal kleineren Betrag, weil im Gegensatz zu Wasser die Fettsäuren sich beim Schmelzen ausdehnen und zwar erheblich stärker, als das Wasser beim Schmelzen sein Volumen verkleinert.

c) Siedepunkt, Siedepunktserhöhung; Dampfdruck: Flüchtigkeit.

Der Siedepunkt der reinen Fettsäuren unterliegt ähnlichen Gesetzmäßigkeiten, wie deren Schmelzpunkt. In der Tabelle 20 sind für einige Fettsäuren Siedepunkte bei verschiedenen Drucken angegeben, die aus den in der Literatur auffindbaren Werten teils gemittelt, teils auch interpoliert wurden. Der Druck von 0 mm Q.S. bedeutet Kathodenstrahlvakuum.

Tabelle 20.
Siedepunkte von Fettsäuren.

bei	0¹)	10	15	20	25	30	50	100	760 mm
Kapronsäure .	—	100	106	112	—	119	129	146	205
Kaprinsäure .	92	153	160	166	—	174	185	200	270
Laurinsäure .	102	173	179	185	190	185	—	225	301 §
Myristinsäure	121	191	200	208	213	217	229	250	330
Palmitinsäure	139	201	215	225	—	—	—	271	340—356 §
Stearinsäure .	155	218	232	243	—	—	—	291	360—383 §
Oelsäure . .	153	223	233	240	—	250	264	280	—
Elaidinsäure .	154	225	235	242	—	252	266	288	—
Erukasäure .	—	254	264	271	—	281	—	—	—

§ bedeutet: unter teilweiser Zerstörung.

Man sieht, daß der Siedepunkt unter Druckverminderung — bei gewöhnlichem Druck destillieren nur die niedrigeren Fettsäuren unzersetzt — mehr von der Kohlenstoffatomzahl beeinflußt wird, als von Isomerien oder Doppelbindungen.

Die Gesetzmäßigkeiten des Siedepunktanstiegs in der homologen Reihe sind qualitativ und quantitativ besser bekannt als die der Schmelzpunkte. Schon Young²) gab an, daß für normale Stoffe

¹) Bedeutend niedrigere Siedepunkte im Vakuum des Kathodenlichts fanden Caldwell und Hartley (Journ. Chem. Soc. 95, 853, 1909); ihre Zahlen für Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäuren lauten: 89°, 98°, 115° und 128°. Die oben angeführten zu hohen Werte, welche von Krafft stammen, sind deswegen fehlerhaft, weil er, wie dies leider immer noch gelegentlich vorkommt, den Druck an der Pumpe und nicht im Destillationsraum maß.

²) Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, S. 376; es sei jedoch auf den Druckfehler daselbst aufmerksam gemacht, daß im Exponenten 0,148 statt der richtigen Zahl 0,0148 steht.

die Zunahme $\triangle T$ des Siedepunktes bei Atomsphärendruck in der homologen Reihe bei Zuwachs einer CH_2-Gruppe gilt:

$$\triangle T = \frac{144{,}86}{T\ 0{,}0148\ \sqrt{T}}$$

also nur abhängig ist vom Siedepunkt, wobei dieser in der absoluten Skala gezählt wird.

Rechnet man mit dieser Formel, so findet man folgende Siedepunkte, welche mit den aus Tabelle 20 auf absolute Werte umgerechneten außerordentlich gut übereinstimmen:

	Kaprinsäure,	Laurinsäure,	Myristinsäure,	Palmitins.,	Stearins.
T berechnet	542	575	604	629	654
T gefunden	543	573	603	613—629	633—656

Aus der Tabelle 20 lassen sich kurvenmäßig die Dampfspannungen der wichtigsten Fettsäuren gewinnen; sie sind in der Abb. 103 wiedergegeben:

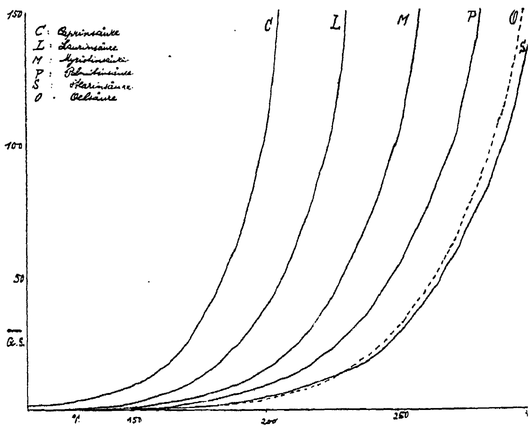


Fig. 103. Dampfspannungen von Fettsäuren.

Eine genauere und theoretisch begründete Möglichkeit der Berechnung von Dampfdrücken der Fettsäuren hat der Verfasser in der S. 289, Fußnote 1, zitierten Arbeit gegeben. Bei der Darstellung der Dampfspannungen im logarithmischen Koordinatensystem sind die Dampfdruckkurven nahezu gerade Linien.

Für die Berechnung der Dampfspannung von Fettsäuregemischen liegen nicht genügend Beobachtungen vor; qualitativ läßt sich aus dem Umstande, daß die Fettsäuredämpfe in den Fettsäuren löslich sind, voraussagen, daß die Dampfspannung des Gemisches niedriger wird mit Zunahme einer Komponente, sogar unter den Druck der niedriger siedenden sinken und durch ein Minimum gehen wird. Daher ist der Siedepunkt höher als der der reinen, ungemischten Fettsäuren.

Eine Berechnung der Siedepunktserhöhung von Fettsäuren durch Auflösung von Fremdstoffen hat keinen praktischen Zweck, da ja nur die niedrigsten, uns nicht interessierenden Fettsäuren bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung verdampft werden können. Diese Größe würde sich in analoger Weise, wie die Schmelzpunktserniedrigung S. 283 zu $\triangle t = S \cdot \frac{m}{M}$ ergeben, wobei die Konstante $S = \frac{0{,}02\ T^2}{l}$ wäre, worin T die Siedetemperatur, l die Verdampfungswärme von 1 g der Fettsäure bedeutete; indes ist die letztere zu wenig genau bekannt, als daß man mit dieser Formel einwandfreie Werte zu erwarten hätte. So ergäbe sich beispielsweise für Stearinsäure die im Vergleich zu anderen Substanzen recht hohe Zahl 164 für S, woraus sich für Fettsäuregemische Siedepunktserhöhungen von der Größenordnung von 50 bis 60° C errechnen würden.

Mit Wasserdampf sind die Fettsäuren, wie die meisten anderen sonst nur unter Zersetzung destillierbaren Substanzen, leicht und ohne Zersetzung schon bei gewöhnlichem Druck flüchtig, und zwar sowohl mit Sattdampf, wie mit überhitztem Dampf. Dabei wird natürlich die Siedetemperatur herabgesetzt und man kann den verringerten Siedepunkt, auch bei Anwendung niedrigerer Drucke als einer Atmosphäre, berechnen, wenn das Gewichtsverhältnis des übergehenden Wasserdampfes und Fettsäuredampfes bekannt ist oder auch umgekehrt, dieses Verhältnis, wenn außer dem Druck der Siedepunkt gegeben ist. Dies ist von Bedeutung für die Theorie der Fettsäuredestillation.

Mit Hilfe der bekannten Formeln[1]) und unter der Annahme, daß die Wasserdämpfe die Fettsäuredämpfe gesättigt mit sich nehmen, was im allgemeinen nicht völlig zutreffen wird, wurden für einige Fettsäuren die nachstehenden Werte berechnet, wobei in der Tabelle 21 in Spalte I die Siedepunkte bei Atmosphärendruck und dem Verhältnis Wasserdampf: Fettsäuredampf = 2,5 : 1, in Spalte II beim Verhältnis 1 : 1, in Spalte III bei dem gleichen Gewichtsverhältnis, jedoch bei einem Gesamtdruck von 150 mm Q.S. angeführt sind.

Tabelle 21.

Errechnete Siedepunkte von Fettsäuren.

	I	II	III
Stearinsäure	243°	265°	223°
Palmitinsäure	224	248	211
Myristinsäure	211	235	193
Laurinsäure	191	215	175
Oelsäure	239	262	220

[1]) Vgl. Hausbrand, Verdampfen, Kondensieren und Kühlen, 6. Aufl., S. 31 ff. Die bei der Berechnung zugrunde gelegte Annahme der exakten Gültigkeit des Daltonschen Gesetzes dürfte zutreffen, dagegen kaum diejenige der Gasgesetze. Vgl. auch Lederer, Seifensiederztg. 1929, 263.

Die einzigen in der Literatur bekannten Angaben finden sich bei Stas[1]), der leider nicht angibt, in welchem Gewichtsverhältnis die übergehenden Wasser- und Fettsäuredämpfe standen; seine Zahlen lauten:

Stearinsäure: 230—240°, Palmitinsäure 170—180°, Oelsäure 200 bis 210°.

Die in Tabelle 21 unter I und III berechneten Werte der Siedepunkte entsprechen den in der Praxis herrschenden Bedingungen bei der Destillation von Fettsäuren unter Atmosphärendruck bzw. bei einem Druck von 150 mm Q.S. Fügt man noch die (S. 289) berechnete Siedepunktserhöhung für Fettsäuregemische hinzu, so kommt man tatsächlich zu den in der Praxis beobachtbaren Größen.

In ganz guter qualitativer Uebereinstimmung stehen auch die Rechenresultate mit den Angaben über die Destillation mit verschiedenen Mengen Wasserdampfes,[2]) welche folgendermaßen lauten:

Verhältnis Fettsäure zu Wasser	Siedetemperatur beobachtet	Siedetemperatur von reiner Stearinsäure berechnet
1 : 7	200—230°	216°
1 : 3 bis 4	220—260°	228—238°
1 : 2	290—310°	246°
1 : 1	325—350°	265°

Zu den berechneten Zahlen bei der Stearinsäure käme noch die Erhöhung des Siedepunktes durch die Anwesenheit anderer Fettsäuren hinzu.

Im Zusammenhang mit der Dampfspannung der Fettsäuren steht selbstverständlich auch der sog. Flüchtigkeitsfaktor f, d. i. die Anzahl ccm einer n/20 Kalilauge, die zur Neutralisation des mit 100 ccm Wasser bei Atmosphärendruck flüchtigen Anteils einer Fettsäure verbraucht werden.[3]) Aus den in der Literatur angegebenen Werten für Palmitinsäure (f = 0,6) und Stearinsäure (f = 0,2) läßt sich berechnen, daß bei 100° C die erstere eine Dampfspannung von 0,0042 mm, die letztere eine solche von 0,0014 mm Q.S. hat.

Die hier angeführten (noch nicht veröffentlichten) Rechnungen sind ein Beispiel nicht nur dafür, daß die Theorie imstande ist, die in der Praxis auftretenden Erscheinungen zu erklären, sondern auch umgekehrt Voraussagungen zu machen (vgl. diesbezüglich auch „Molkohäsionen" S. 296). Denn bei eingehendem Studium dieser Dinge wird sich der Praktiker nicht mehr wundern, daß z. B. bei Anwendung des technisch üblichen Vakuums der Siedepunkt von Fettsäuren bei der Destillation gegenüber demjenigen bei Atmosphärendruck nur um etwa 25° heruntergeht, dafür aber die benötigte Wasserdampfmenge auf die Hälfte und darunter sinkt.

Hier sei übrigens darauf hingewiesen, daß die Ansicht nur bedingt richtig ist, daß zwar Fettsäuren, nicht aber deren Glyzeride

[1]) Dinglers Pol. Journ. 1865, 175, 77.
[2]) Vgl. Marazza-Mangold, Stearinindustrie, Weimar. 1896, S. 37.
[3]) Literaturhinweise s. Holde, l. c., 6. Aufl., S. 535.

unzersetzt destillierbar wären; von Fetten mit hohem Gehalt an Glyzeriden der niedrigen Fettsäuren, wie Kokosöl und dgl., ist dies nicht allzu verwunderlich, allein auch Oele mit hohem Gehalt an höhermolekularen Glyzeriden lassen sich bei entsprechendem Vakuum destillieren.[1]) Naturgemäß ist aber auch dann der Dampfdruck dieser Oele sehr niedrig, jedoch, wie sich zeigt, keineswegs = 0.

Mit dieser Tatsache in keinem Zusammenhang steht die sog. Vakuumdestillationszahl nach Kronsteiner, die im reziproken Verhältnis zur Jodzahl der Fette und Oele steht; es kommt bei ihrer Bestimmung (unter einem Druck von etwa 20 mm Q.S.) nur auf die Menge, nicht aber auf die Art des Destillats an und es ist der Rückstand natürlich durch Polymerisation usw. weitgehend verändert.

d) Spezifisches Gewicht, Molekularvolumen, Volumsausdehnung.

Die spezifischen Gewichte der Fettsäuren sind meist nur in flüssigem Zustand gemessen worden, Tabelle 22 gibt einige Werte für verschiedene Temperaturen, welche in Klammern daneben gesetzt sind. Die Dichten fallen mit steigendem Molekulargewicht der Fettsäuren regelmäßig und sind bei ungesättigten höher, als bei den gesättigten mit gleicher Kohlenstoffatomzahl.

Beim Erstarren steigt das spezifische Gewicht sprunghaft, es nimmt also die feste Fettsäure ein geringeres Volumen ein, als die flüssige (im Gegensatz z. B. zu Wasser und Eis, vgl. S. 287).

Tabelle 22.

Spezifische Gewichte einiger Fettsäuren in g/ccm.

Laurinsäure .	0,8750 (44°)	0,8642 (60°)	0,8484 (80°)		
Myristinsäure .	0,8622 (54°)	0,8584 (60°)	0,844 (80°)		
Palmitinsäure .		0,8527 (63°)	0,8412 (80°)		
Stearinsäure .		0,8554 (71°)	0,8386 (80°)		
Oelsäure . . .	0,898 (15°)	0,895 (20°)	0,882 (40°)	0,870 (60°)	0,854 (80)

Bei den festen Fettsäuren sind die ersten angegebenen Werte die für den Schmelzpunkt geltenden.

Die Volumsausdehnung mit der Temperatur ist ziemlich regelmäßig und fällt mit steigendem Molekulargewicht; sie beträgt für:

Laurinsäure,	Myristinsäure,	Palmitinsäure,	Stearinsäure,	Oelsäure
0,00072	0,00070	0,00068	0,00066	0,00066 pro Grad

[1]) Betreffs der Destillation von neutralem Kokosöl im Hochvakuum siehe Watermann und Nyholt (Chem. Weekbl. 27, 268), ferner Watermann und Rijks (Ztschr. d. Deutsch. Oel- und Fett-Ind. 46, 177, 1926). — Einer freundlichen privaten Mitteilung des Herrn Privatdoz. Dr. Jantzen (Hamburg) zufolge läßt sich laboratoriumsmäßig bei einem Druck von rund 0,001 mm Q.S. neutrales Erdnußöl bei etwa 250° C ohne Zersetzung destillieren; das Destillat ist vollkommen farblos und blank. Daß keine Zersetzungen stattfanden, geht daraus hervor, daß der niedrige Druck dauernd gehalten werden konnte.

und zwar für mittlere Temperaturen; bei höheren Temperaturen (in der Nähe von 100° C) scheint der Ausdehnungskoeffizient zu wachsen.

Nach Kopp bezeichnet man das Produkt aus dem Molekulargewicht und dem spezifischen Volumen beim Siedepunkt als Molekularvolumen; dieses ist für die Fettsäuren nicht gemessen worden, läßt sich aber, wie bei den meisten anderen organischen Substanzen, berechnen nach der Formel:

Molekularvolumen = 11,0 m + 5,5 n + 12,2 p + 7,8 q,

wobei m die Anzahl der Kohlenstoffatome, n die Anzahl der Wasserstoffatome, p die Zahl der Karbonylsauerstoff-, q jene der übrigen Sauerstoffatome im Molekül bedeutet.

Danach ergeben sich für:

	Kaprinsäure,	Laurinsäure,	Myristinsäure,	Palmitinsäure,	Stearinsäure,	Oels.:
Mol.Vol.:	240	284	328	372	416	408

bzw. beim Siedepunkt der betreffenden Fettsäure folgende Dichten:

0,7167	0,7042	0,6951	0,6882	0,6827	0,6919

e) Spezifische Wärme, Molekularwärme; Wärmeleitvermögen.

Die spezifischen Wärmen einiger Fettsäuren sind in der Tabelle 23 für den festen und den flüssigen Zustand, in welchem sie sich beträchtlich unterscheiden, angeführt; daneben sind die Molekularwärmen, d. s. die Produkte aus der spezifischen Wärme und dem Molekulargewicht angegeben; für den festen Zustand soll nach Kopp die spezifische Wärme bzw. die Molekularwärme additiv sein und sich aus der prozentualen Zusammensetzung berechnen lassen aus der Summe: 1,8 · C + 2,3 · H + 4,0 · O, wenn C, H und O die Anzahl der beziehungsweisen Atome im Molekül bedeuten; die so berechnete Molekularwärme ist in der Tabelle unter Mol.-Wärme$_{ber.}$ angeführt.

Tabelle 23.

Spezifische und Molekularwärmen einiger Fettsäuren.

	fest			flüssig	
	Spez. Wärme	Mol. Wärme	Mol. Wärme$_{ber.}$	Spez. Wärme	Mol. Wärme
Kaprinsäure .	0,697	120	72,0	0,524	90,2
Laurinsäure .	0,432	86,5	84,6	0,572	114,5
Myristinsäure	0,405	92,4	97,6	0,532	121,4
Palmitinsäure	0,484	124	110,4	0,653	167,3
Stearinsäure .	0,397	112,9	123,2	0,550	156,4

Ganz abgesehen, davon, daß die Kaprinsäure in jeder Beziehung stark aus der Reihe fällt, scheinen auch die übrigen Daten einer Ueberprüfung bedürftig, wenn man erwägt, wie gut sonst die zur Berechnung herangezogene Koppsche Regel den experimentellen Tatsachen entspricht.

Neuere Untersuchungen[1]) ergaben denn auch, daß die spezifischen Wärmen der gesättigten Fettsäuren nur wenig auseinander liegen. In Tabelle 24 sind die Ergebnisse der neuesten Messungen für die untersuchten Säuren angeführt, und zwar: die wahre spezifische Wärme c in cal/g, die Molwärme c_M in cal/g und die durchschnittliche Atomwärme (= Molwärme: Anzahl der Atome im Molekül) $\bar{c}$.

Tabelle 24.

Wahre spezifische Wärmen, Molwärmen und durchschnittliche Atomwärmen der Fettsäuren bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur		10° C	50° C	100° C	125° C	150° C	200° C	250° C
Stearinsäure	c	—	—	—	0,560	0,585	0,660	0,770
	c_M	—	—	—	159,0	166,1	189,5	218,7
	$\bar{c}$	—	—	—	2,840	2,965	3,349	3,975
Laurinsäure	c	—	0,513	0,543	0,567	0,596	0,674	0,776
	c_M	—	102,6	108,6	113,4	119,2	134,8	155,2
	$\bar{c}$	—	2,700	2,856	2,983	3,138	3,549	4,085
Oelsäure	c	0,462	0,489	0,549	0,590	0,638	—	—
	c_M	130,3	138,9	156,0	167,5	181,2	—	—
	$\bar{c}$	2,413	2,571	2,890	3,100	3,358	—	—

Aus diesen Zahlen, noch besser aber aus der graphischen Darstellung der wahren spezifischen Wärmen in Fig. 104 ersieht man den erheblichen Anstieg mit der Temperatur; es ist jedoch bei Flüssigkeiten bisher nicht möglich gewesen, diese Abhängigkeit in eine theoretisch fundierte Formel zu fassen.

Das Wärmeleitvermögen, d. i. jene Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt von 1 qcm hindurchfließt, wenn senkrecht zu ihm das Temperaturgefälle von 1 Grad pro cm herrscht, ist für Fettsäuren anscheinend nicht gemessen worden; es dürfte aber für die einzelnen Fettsäuren nicht charakteristisch sein, sondern wahrscheinlich sich in derselben Größenordnung, wie bei den Fetten bewegen, nämlich etwa 0,0004 cal/cm sec Grad.

f) Schmelzwärme.

Die folgende Tabelle 25 zeigt die Schmelzwärme einiger Fettsäuren in cal/g und die molekulare Schmelzwärme in cal/Mol.

[1]) Diese Untersuchungen wurden auf Veranlassung des Verfassers im Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G. durchgeführt; vgl. Lederer, Seifensiederzeitung 1930, S. 329.

Tabelle 25.
Schmelzwärmen.

	cal/g	cal/Mol
Kaprinsäure .	22,68	3900
Laurinsäure .	43,69	8750
Myristinsäure	47,48	10840
Palmitinsäure	39,2	10000
Stearinsäure .	47,46	13500

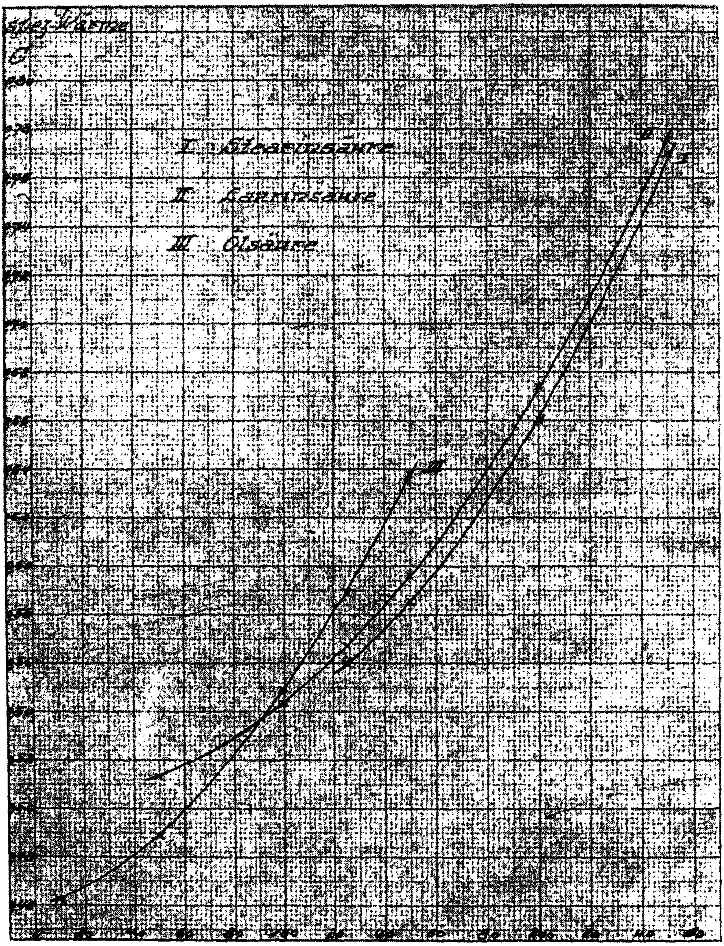


Fig. 104. Wahre spezifische Wärmen.

Die für eine homologe Reihe ganz merkwürdige Unregelmäßigkeit der Schmelzwärmen läßt wohl eine Ueberprüfung dieser Daten erforderlich erscheinen; man vergleiche auch das S. 286 über den für die Stearinsäure angegebenen Wert Gesagte.

g) Verdampfungswärme; Sublimationswärme (Molkohäsion).

Direkte Messungen der Verdampfungswärme von Fettsäuren existieren nicht, sie sind auch nicht einfach durchzuführen. Man kann jedoch diese wichtige Konstante einigermaßen genau berechnen nach der von Trouton aufgestellten und von Nernst[1]) revidierten Regel, nach welcher die molekulare Verdampfungswärme λ = const. T ist. Hierin ist T die absolute Siedetemperatur und const. eine Größe, welche in geringer Weise mit der Siedetemperatur sich ändert; sie nimmt folgende Werte an:

bei T =	400	500	600	700 °abs
const. =	21,7	22,1	22,5	23,0

Mit Hilfe dieser Werte ist die nachstehende Tabelle 26 berechnet worden:

Tabelle 26.
Verdampfungswärmen und molekulare Verdampfungswärmen.

	cal/gMol	cal/g
Kaprinsäure .	12100	70,4
Laurinsäure .	12900	64,6
Myristinsäure	13750	60,3
Palmitinsäure	14470	56,5
Stearinsäure .	14960	52,7

Die Verdampfungswärmen der Fettsäuren auf die gleiche Wassermenge bezogen, betragen somit nur etwa den achten bis zehnten Teil der Verdampfungswärme des Wassers. Daß die so berechneten Werte wenigstens in der Größenordnung richtig sind, läßt sich mittels anderer aus der Thermodynamik sich ergebender theoretischer Formeln kontrollieren. Kennt man die Veränderung dp des Dampfdruckes einer Fettsäure mit der Temperaturänderung dT beim Siedepunkt T, so ist $\lambda = RT^2 \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$ cal oder auch

$\lambda = 24{,}2 \ MT \cdot \frac{dp}{dT} \cdot (V - V')$, wobei M das Molekulargewicht, V das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes, V′ das der flüssigen Fettsäure bedeutet.

[1]) Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, 10. Aufl., S. 315: die beiden zur Kontrollberechnung angegebenen Formeln findet man daselbst S. 65 bzw. 67.

Aus diesen beiden Formeln berechnet sich λ für Stearinsäure, da man aus den S. 287 angegebenen Daten den Wert $\frac{dp}{dT} = 0{,}017$ extrapolieren kann und $V - V' = 0{,}174$ Liter ist, zu 14 630 bzw. 13 200, also in ganz guter Uebereinstimmung mit den oben angeführten Zahlen.

Die genauesten Werte für die molekularen Verdampfungswärmen ergeben sich aus der Anwendung der Hauptsätze der Wärmelehre, wie es der Verfasser in der S. 289, Fußnote 1, zitierten Arbeit getan hat; man erhält dann auch die Abhängigkeit der Verdampfungswärmen von der Temperatur. Von einer unweit des absoluten Nullpunkts gelegenen Temperatur an fallen die Verdampfungswärmen mit steigender Temperatur und werden im kritischen Punkt Null.

Die molekulare Sublimationswärme, welche die Summe aus molekularer Schmelz- und Verdampfungswärme ist, gibt ein Maß für die zur Trennung der Moleküle voneinander nötige Energie. Nach K. H. Meyer[1]) ist die Kohäsion der Moleküle (Molkohäsion) eine additive Größe, welche sich aus Inkrementen für einzelne Gruppen berechnen läßt. In Tabelle 27 sind einige der uns hier interessierenden Gruppen nach K. H. Meyer mit ihren Inkrementen angeführt:

Tabelle 27.

Molkohäsionsinkremente einiger Gruppen.

Gruppe	$-CH_3$	$-CH_2$	$=CH$	$+CH$	$-COOH$
Inkremente der Molkohäsion in cal	1790	990	— 380	7250	8970

Zum Vergleich sei erwähnt, daß die Trennungswärme der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung 75 000 cal beträgt, woraus sich schließen läßt, daß Verbindungen, deren Inkrementensumme diesen Wert erreicht, nicht mehr unzersetzt destilliert werden können, auch nicht im höchsten Vakuum.

In der folgenden Tabelle 28 sind die in den Tabellen 25 und 26 angegebenen Werte für die Schmelz- und Verdampfungswärme addiert und diesen Sublimationswärmen die aus den Meyerschen Inkrementen (Tabelle 27) berechneten Molkohäsionen entgegengestellt. Die Uebereinstimmung ist bei der Unsicherheit der bisher vorliegenden Werte recht gut.

[1]) Vgl. K. H. Meyer, Neue Wege in der organischen Strukturlehre usw., Zeitschr. f. angew. Chem. 41, 945, 1928. Die aus den Molkohäsionengrößen gezogenen Schlüsse gewinnen sehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, daß Erdnußöl (vgl. Fußnote S. 291) im höchsten Vakuum eben noch destillierbar ist und für Triarachin sich die Molkohäsion zu rund 72 000 berechnet, während diese Größe für das bei einem Druck von 0,008 mm Q.S. bei ca. 240° siedende Triolein etwa 60 000 beträgt.

Tabelle 28.
Sublimationswärmen und Molkohäsionen.

	Sublimationswärme cal/gMol	Molkohäsion cal/gMol
Kaprinsäure .	16000	18680
Laurinsäure .	21650	20660
Myristinsäure	24360	22640
Palmitinsäure	24470	24620
Stearinsäure .	28460	26600

h) Verbrennungswärme, Bildungswärme.

Die Kenntnis der Verbrennungswärme hat bei den Fettsäuren nicht die Bedeutung, wie bei den Brennstoffen oder den zur Nahrung dienenden Fetten; immerhin hat sie theoretisches Interesse, zumal aus der bekannten Verbrennungswärme eines Stoffes seine Bildungswärme berechnet werden kann. Bezeichnen wir die Anzahl Kohlenstoffatome in einem Molekül mit m, die der Wasserstoffe mit n, so wäre die Verbrennungswärme dieser beiden Komponenten $W = 94{,}43\ m + 34{,}69\ n$ in kgcal/gMol; zieht man von W die Verbrennungswärme w der Substanz ab, so erhält man deren Bildungswärme $v = W - w$ aus den Elementen.[1])

Die Tabelle 29 gibt Beispiele für einige derartige Werte, das Glyzerin und das Trimyristin sind mit aufgeführt, um auch ein Beispiel für die Bildungswärme der Ester geben zu können.

Tabelle 29.
Verbrennungs- und Bildungswärmen.

	Verbrennungswärme in cal/g	w in kgcal/gMol	W cal/gMol	Bildungswärme v = W — w cal/gMol
Kaprinsäure .	8465	1459,6	1628,1	168.5
Laurinsäure .	8844	1773,5	1953,7	184,2
Myristinsäure	9134	2087,9	2279,3	191.4
Palmitinsäure	9353	2400,8	2604,9	204,1
Stearinsäure .	9532	2714,5	2930,6	216,1
Oelsäure . .	9465	2684,5	2862,4	177,9
Elaidinsäure .	9432	2666,9	2862,4	195,5
Glyzerin . .	4317	397,4	556,8	159.4
Trimyristin .	9196	6657,0	7189,7	532.7

[1]) Die Reaktionswärme eines Vorgangs (Wärmetönung) ergibt sich aus der Summe der Verbrennungswärme der verschwundenen. vermindert um die Summe der Verbrennungswärme der gebildeten Stoffe, oder aus der Summe der Bildungswärmen der entstandenen weniger derjenigen der verschwundenen Moleküle.

Unter anderem lehrt diese Tabelle, daß beim Uebergang von der Oelsäure zur stabileren stereoisomeren Elaidinsäure 17,6 cal/Mol Wärme entwickelt werden, daß ferner die Bildungswärme des Glyzerids Trimyristin aus Glyzerin und Myristinsäure deutlich positiv, die Spaltung also ein endothermer Prozeß ist. Daher muß sie sich mit Erhöhung der Temperatur steigern, d. h. es wächst in diesem Falle die Geschwindigkeitskonstante und der Gleichgewichtszustand verschiebt sich in der Richtung des Zerfalls: Ester → Säure + Alkohol. Quantitativ sind allerdings die Zahlen v der Tabelle wenig sicher, weil sich jeder Fehler in der Bestimmung der Verbrennungswärmen beim Nehmen der Differenzen vervielfacht.

i) Kristallisation.

Daß die Fettsäuren, natürlich insoweit sie überhaupt fest werden, wohldefinierte Kristalle bilden, ist bereits S. 269 gelegentlich der Strukturforschung erwähnt worden; die Form dieser Kristalle ist verschieden, ohne daß ein regelmäßiger Zusammenhang mit dem Molekulargewicht erkannt werden könnte, z. B. Nadeln (Kaprin-, Laurin-, Behen-, Oelsäure), Schuppen (Palmitinsäure) oder Blättchen (Myristin-, Stearin-, Arachin-, Elaidinsäure), wobei wohl auch die Art des Auskristallisierens aus der Schmelze oder aus der Lösung und auch das Lösungsmittel selbst eine Rolle spielen mag. Die Blättchenbildung und die Spaltbarkeit in der Blättchenebene ist früher erklärt worden.

k) Die kritischen Daten.

Die kritischen Daten der Fettsäuren, mit Ausnahme der niedrigsten, sind nicht gemessen worden, weil die höheren Fettsäuren bei den in Betracht kommenden Temperaturen nicht mehr unzersetzt existieren können. Man kann jedoch wenigstens die kritische Temperatur annähernd nach der Clarkeschen Regel berechnen, nach welcher sie doppelt so hoch wie der absolute Schmelzpunkt T_0 und 1½ mal so hoch wie der absolute Siedepunkt T_1 sein soll, für die Fettsäuren scheinen jedoch nicht diese Zahlen zu gelten, sondern folgende, ein wenig davon verschiedene: die kritische Temperatur ist in der absoluten Skala ungefähr $T_0 : 0{,}39$ bzw. $T_1 \times 1{,}39$, wie die nahe übereinstimmenden, mit diesen Formeln berechneten Werte der nachfolgenden Tabelle zeigen.[1])

Die kritischen Drucke dürften von denen der niederen Fettsäuren nicht sehr verschieden sein, und daher wie diese in der Größenordnung von etwa 30 bis 40 Atmosphären liegen.

l) Die Kompressibilität.

Die Kompressibilität sinkt, wenn auch langsam, mit steigendem Molekulargewicht, steigt aber sehr stark mit der Temperatur; bezeichnet man die spezifischen Volumina bei den beiden ver-

[1]) Vgl. Lederer, Seifensiederztg. 1930, S. 67—71.

Tabelle 30.
Berechnete kritische Temperaturen.

	$T_0 : 0{,}39$	$T_1 \times 1{,}39$	Mittlere Werte
Kaprinsäure .	782	755	770
Laurinsäure .	800	797	800
Myristinsäure	841	838	840
Palmitinsäure	864	875	870
Stearinsäure .	878	912	895

schiedenen Drucken p_1 und p_2 mit V_1 bzw. V_2, so ist der Kompressibilitätskoeffizient b_t bei der Temperatur t

$$b_t = \frac{1}{V_1} \cdot \frac{V_2 - V_1}{p_2 - p_1}$$

(in Atmosphären). Des Vergleiches halber sind in Tabelle 31 Werte von $b_t \cdot 10^6$ für Kaprinsäure und Palmitinsäure angeführt, welche bei verschiedenen Temperaturen und Drucken beobachtet wurden.

Tabelle 31.
Kompressibilitätskoeffizienten.

	Temperatur in °C	Drucke in Atmosphären	$b_t \cdot 10^6$	Druck	$b_t \cdot 10^6$	Druck	$b_t \cdot 10^6$
Kaprinsäure	65	20—100	90	20—200	89	20 400	82
	100	„	110	„	100	„	97
	185	„	190	„	173	„	151
Palmitinsäure . . .	65	„	90	„	85	„	82
	185	„	151	20—300	134	„	128
	310	„	300	„	240	„	220

m) Viskosität.

Die Viskosität oder Zähigkeit (innere Reibung) ist nicht nur für verschiedene Flüssigkeiten eine charakteristische Größe, sondern besitzt auch Bedeutung für die Schmierwirkung und ist schließlich auch bestimmend für die Wahl des Durchmessers von Röhren, durch welche die Flüssigkeit geleitet werden soll, und für den hierbei anzuwendenden Druck. Die Zähigkeit wurde früher mittels empirischer Konstanten (Englergrade, Sayboltsekunden usw.) angegeben, deren Anwendung jedoch leicht zu Irrtümern führen kann, und die hoffentlich bald auch aus der Literatur verschwinden werden. Das geeignetste Maß ist die absolute innere Reibung $[\eta_t]$, d. i. jene Kraft, welche eine Flüssigkeitsschicht von 1 qcm Oberfläche bei t °C über eine gleich große Schicht in der Entfernung 1 cm mit der Geschwindigkeit von 1 cm/sec verschieben kann.

Tabelle 32 gibt Werte der inneren Reibung für einige Fettsäuren bei verschiedenen Temperaturen; zum Vergleich sind auch die Werte für Wasser angeführt.

Tabelle 32.

Innere Reibung im absoluten Maß.

	Temperaturen			
	20°	50°	70°	90°
Kaprinsäure .	—	0,043	0,0288	
Laurinsäure .	—		0,0408	
Myristinsäure .	—		0,0676	0,0416
Palmitinsäure .	—		0,0740	—
Stearinsäure .	—		0,0939	0,0563
Wasser . . .	0,01004	0,00553	0,0044	

Es steigt somit die innere Reibung regelmäßig mit dem Molekulargewicht und fällt sehr stark mit der Temperatur. Es ist übrigens weder hinsichtlich der einen noch der anderen Abhängigkeit bisher gelungen, eine theoretisch begründete, allen Anforderungen entsprechende Formel zu finden.[1]) Zwar geben Dunstan und Thole eine logarithmische Formel für homologe Reihen von der Gestalt $\log \eta = a \cdot M + b$, in welcher M das Molekulargewicht, a eine allgemeine und b eine für die homologe Reihe charakteristische Konstante ist, und geben sogar Inkremente für verschiedene Gruppen an, aus denen η berechnet werden könnte, doch sind diese Berechnungen wenigstens für die uns interessierenden Fettsäuren nicht besonders genau und außerdem die Inkrementwerte für die Temperatur von 20° berechnet, bei welcher diese Fettsäuren fest sind, so daß von einer Viskositätskonstante nicht mehr gesprochen werden kann.

Dagegen scheint eine ähnliche logarithmische Gleichung, die aus thermodynamischen Ueberlegungen abgeleitet werden kann,[2]) die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur recht gut wiederzugeben. Die Formel ist analog der Nernstschen Dampfdruckformel gebaut und enthält wie diese, neben der absoluten Temperatur T, eine „konventionelle" chemische Konstante C, eine Energiegröße (im calorischen Maß), die Assoziationswärme q_0, ferner spezifische Wärmen, die in dem Koeffizienten von log T stecken, und deren Temperaturkoeffizienten E; sie lautet bei Verwendung von gewöhnlichen Logarithmen:

$$\log \eta = \frac{q_0}{4{,}571\ T} - 2{,}75 \log T + E \cdot T + C.$$

[1]) Eine ausgezeichnete kritische Zusammenstellung der hierher gehörigen Probleme findet man bei E. Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten, Dresden und Leipzig, 1929.

[2]) Vgl. Lederer, Allgem. Oel- und Fett-Ztg. 1930, S. 237—241.

Die nachstehende Tabelle 33 zeigt eine Zusammenstellung der Werte von q_0 (pro Mol, daneben pro g), von E und C für einige Fettsäuren, für welche sie aus den in der Literatur vorhandenen Viskositätswerten errechnet werden können.

Tabelle 33.
Werte zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität.

Fettsäure	Assoziationswärme q_0 pro Mol	Assoziationswärme q_0 pro g	E	
Kapronsäure	2740	23,6	0,001401	2,8200
Kaprylsäure	3475	24,1	0,001576	2,4883
Kaprinsäure	3700	21,5	0,001992	2,3865
Myristinsäure . . .	5030	22,0	0.001670	2,0221
Stearinsäure	5490	19,35	0.001907	1,7920

Die Assoziationswärmen pro g halten sich in der homologen Reihe durchwegs nahe um den Wert von etwa 22 cal; dies entspricht einer Energie, welche rund ein Viertel der Verdampfungswärme ausmacht. Die molaren Assoziationswärmen sind annähernd den Molkohäsionen (vgl. S. 296) proportional. Ueber den Temperaturgang der Assoziationswärme, der durch E charakterisiert wird, läßt sich vorläufig nichts erkennen; man darf nicht außer acht lassen, daß diese Werte aus einer kleinen Anzahl gemessener Werte der Viskosität berechnet sind, und daher bis zum Vorliegen ausgedehnterer Messungen nur vorläufige Angaben darstellen können.

Mit Hilfe dieser Formel ist übrigens eine Flüssigkeit statt durch den bisher verwendeten, begrifflich verschwommenen „Assoziationsfaktor" durch die physikalisch scharf faßbare „Assoziationswärme" charakterisiert. Des Vergleiches halber sei erwähnt, daß die fast gar nicht assoziierten flüssigen Paraffine die Assoziationswärme von etwa 10 cal/g besitzen, das stark assoziierte Wasser eine solche von 324 cal/g.

Die innere Reibung der ungesättigten Fettsäuren ist bei niedriger Temperatur kleiner als die der gesättigten, weil sie noch flüssig sind, wenn diese bereits erstarren. Infolge der leicht schon beim Stehen an der Luft eintretenden Veränderungen ist jedoch ihre Viskosität nicht konstant; der Eintritt der Hydroxylgruppe erhöht die Viskosität (Rizinusölsäure).

Der Einfluß des Druckes auf die Viskosität ist bei Fettsäuren noch nicht genügend studiert.

Für die Schmierwirkung ist nun allerdings die innere Reibung nicht die einzige maßgebende Konstante, da hierbei entweder die „flüssige" oder die „halbflüssige" Reibung in Betracht kommt, je nachdem, ob die aneinander gleitenden festen Oberflächen durch eine zusammenhängende Flüssigkeitsschicht von erheblicher Dicke getrennt sind oder nicht. Nur im ersteren Falle ist die Reibung ledig-

lich abhängig von der Viskosität des Schmiermittels, falls dieses genügend fest an den festen Oberflächen haftet.[1])

Bei der „halbflüssigen Reibung" spielt die Viskosität nur eine untergeordnete Rolle, während die „Schlüpfrigkeit" und damit die Molekularstruktur in den Vordergrund rückt und außerdem noch andere physikalische und chemische Eigenschaften (s. a. Oberflächenspannung) bedingenden Charakter erhalten. Es ist daher nach dem, was S. 269 über die Lage der homöopolaren Verbindungen (beispielsweise Paraffine) und der heteropolaren (Fettsäuren) gegenüber ihrer Unterlage gesagt wurde, verständlich, daß die letzteren für die halbflüssige Reibung günstiger sein werden.

Die innere Reibung ist von der Konstitution der Fettsäuren natürlich in hohem Maße abhängig; bekannt ist die besonders hohe Viskosität der hydroxylierten Fettsäuren (Rizinusölsäure und der polymerisierten [geblasenen] Oele). Die Viskositäten der Glyzeride sind gleichfalls erheblich höher, als die der Fettsäuren, worauf u. a. auch zurückzuführen ist, daß die letzteren in Holzfässern eine größere Leckage zeigen als die Fette, aus welchen sie gewonnen wurden.

n) Oberflächenspannung.

Die **Oberflächenspannung** (Kapillaritätskonstante) α ist der Zug (in Dyne), der in der Oberfläche einer Flüssigkeit auf die Längeneinheit (cm) ausgeübt wird, demzufolge die Flüssigkeit bestrebt ist, die kleinste Oberfläche zu bilden. Sie spielt unter Umständen bei der Größe der Schmierwirkung (s. oben) eine Rolle und ist ferner von Bedeutung für die Erscheinungen des kolloiden Zustandes (Emulgierung). Im allgemeinen ist sie für die einzelnen Fettsäuren und Fette nicht von charakteristischer Größe.

Nach einer von Eötvös gefundenen und von Ramsay und Shields modifizierten Gesetzmäßigkeit[2]) ist, wenn mit v das Molekularvolumen (Molekulargewicht × spezifischem Volumen) und mit τ die kritische Temperatur bezeichnet wird, bei der absoluten Temperatur T

$$\alpha \cdot v^{\frac{2}{3}} = k\ (\tau - T - 6)$$

worin die Konstante k im allgemeinen den Wert 2,12, für die Fettsäuren meist jedoch etwa 1,6 besitzt. Mit Hilfe dieser Formel ist die nachstehende Tabelle berechnet worden, welche für eine Temperatur

[1]) Von der Unzahl der sich mit dem Schmierproblem beschäftigenden Arbeiten seien hier nur genannt: Trillat, Metallwirtschaft, Januarheft 1928, und J. Traube, Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. A. 138, 112. 1928, die beide von der Langmuir-Harkinsschen Theorie ausgehen (vgl. S. 267), erstere berücksichtigt auch röntgenspektrographische Untersuchungsergebnisse; ferner Woog, C. R. 173, 303 u. 387 (1921).

[2]) Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, S. 316.

von 80° C (353° abs.) gilt. Die aus beobachteten Werten interpolierten Zahlen sind in Klammern gesetzt.

Tabelle 34.

Oberflächenspannung in dyn/cm bei 80° C.

Laurinsäure	24,5	(23,3)
Myristinsäure . . .	24,4	—
Palmitinsäure . . .	23,9	(23,0)
Stearinsäure	23,6	(22,2)
Oelsäure	25,0	(25,0) (bei 20°: 29.3)

Die Oberflächenspannung der entsprechenden Glyzeride ist durchwegs höher, meist um 5—6 Einheiten, wenn auch die Oberflächenspannung keine einfach additive Größe ist, scheint dies doch mit der erheblich höheren Oberflächenspannung des Glyzerins (65 dyn/cm bei 18°) zusammenzuhängen.

Eine andere Möglichkeit der Berechnung von Oberflächenspannungen besteht in der Anwendung der Formel

$$P = \frac{M}{D - d} \cdot \alpha^{1/4},$$

in welcher M das Molekulargewicht, D die Dichte im flüssigen, d die bei gleicher Temperatur gemessene Dichte im dampfförmigen Zustande bedeutet. Die Größe P heißt nach Sugden[1]) der Parachor und läßt sich aus allgemein gültigen Inkrementwerten berechnen. Die aus ihm berechneten Werte der Oberflächenspannung stehen mit den auf anderem Wege berechneten und den gefundenen in guter Uebereinstimmung, was aber nur darauf hindeutet, daß die Oberflächenspannung tatsächlich mit dem Molarvolumen in einem engen Zusammenhang steht. Der Parachor einer Substanz ist weitgehend temperaturunabhängig.

o) Brechungsexponent, Molrefraktion, Dispersion.

Der optische Brechungsexponent gehört zu den wichtigen physikalischen Konstanten und wird, da er für die verschiedenen Fettsäuren charakteristische Werte besitzt, häufig bei Reinheitsbestimmungen herangezogen, zumal er verhältnismäßig leicht und rasch bestimmt werden kann. Bekanntlich ändert er sich für Lichtsorten von verschiedener Wellenlänge (Farbenzerstreuung) und wird wegen der leichten und bequemen Darstellung des Natriumlichtes (Wellenlänge 589,3 m μ) meist in dieser Farbe gemessen und angegeben (n_D). Die nachfolgende Tabelle 35 gibt einige Werte für n_D von Fettsäuren für verschiedene Temperaturen.

[1]) Literaturzusammenstellung, Inkrementwerte usw. siehe Sippel, Zeitschr. f. Angew. Chem. 42, 849, 1929; Berechnungen für Fettsäuren auch Lederer, Seifensiederztg. 1930, 540.

Tabelle 35.
Brechungsexponenten für die Natrium(D-)Linie.

	Temperaturen				
	20°	60°	71°	76°	80°
Laurinsäure .	—	1,42665		1,4236	
Myristinsäure	—	1,43075		1,4248	
Palmitinsäure	—			1,4284	1,42693
Stearinsäure .	—		1,4325		1,43003
Oelsäure . .	0,4620	1,4471			

Da sich der Brechungsexponent mit der Temperatur, dem Druck, dem Aggregatzustand usw. ändert, hat man versucht, Ausdrücke aufzustellen, die nur vom Molekulargewicht und der Konstitution abhängig sein sollen; die ursprüngliche, von Gladstone und Dale formulierte „spezifische Brechung" $\frac{n-1}{d}$ (d = Dichte) hat sich nicht genügend temperaturunabhängig gezeigt und ändert sich vor allem bei Aggregatzustandsänderungen. Geeigneter ist die von Lorentz und Lorenz definierte Molekularrefraktion $R = \frac{(n^2-1)\,M}{(n^2+2)\,d}$, welche sich als additive Größe erwies, so daß sie, wenigstens für die einfacheren Verbindungen und daher auch für die Fettsäuren, aus den für die konstituierenden Atome geltenden Inkrementen berechnen läßt; dabei treten aber bei den Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen konstitutive Unterschiede je nach Art der Bindung auf. Aus den in allen Lehrbüchern auffindbaren Inkrementen (Atomäquivalenten) lassen sich die in Tabelle 36 angeführten Werte der Molekularrefraktionen von Fettsäuren für die Linien Hα (656,3 mμ), D, Hβ (486,1 mμ) und Hγ (434,1 mμ) berechnen; die Moleculardispersion, d. i. die Differenz zwischen den Brechungsexponenten Hγ und Hα, ist für die Konstitutionsbestimmungen noch wichtiger und geeigneter als die Molekularrefraktion, weil sie von einer Reihe von Störungen, die bei der letzteren auftreten können, ziemlich unabhängig ist. Manchmal wird als Dispersion auch die Differenz Hβ—Hα angegeben, weil, besonders bei gelblich gefärbten Substanzen, die Hγ-Linie nicht mehr deutlich zu sehen ist.

Aus der Formel für die Molekularrefraktion läßt sich schließen, da die Dichte der Fettsäuren ziemlich regelmäßig mit steigender Temperatur abnimmt (vgl. S. 291, etwa 0,0006 Einheiten pro Celsiusgrad), daß auch der Brechungsexponent ziemlich regelmäßig bei wachsender Temperatur abnehmen muß, für die Temperaturzunahme von 1° beträgt die Abnahme von n_D rund 0,0004, während im gleichen Falle die Dispersion nur um etwa 0,00002 kleiner wird, also weniger temperaturempfindlich ist.

Bei höher ungesättigten Fettsäuren treten je nach der Entfernung der Doppelbindungen voneinander Abweichungen (Exaltationen) zwischen den gefundenen und berechneten Werten auf, aus deren Größe auf die Konstitution geschlossen werden kann.

Tabelle 36.
Molekularrefraktionen und Molekulardispersion.

	Lichtsorten				
	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\gamma - H_\alpha$
Laurinsäure	58,89	59,15	59,69	60,33	1,44
Myristinsäure	68,08	68,39	69,03	69,75	1,67
Palmitinsäure	77,28	77,62	78,37	79,17	1,89
Stearinsäure	86,47	86,86	87,70	88,59	2,11
Oelsäure	88,16	88,59	89,53	90,48	2,32

p) Drehung der Polarisationsebene.

Eine Drehung der Schwingungsebene eines linear polarisierten Lichtstrahls kann, da sie an das Vorhandensein asymmetrischer Kohlenstoffatome gebunden ist, nur bei hydroxylierten oder cyklischen Fettsäuren auftreten; wenn sie außerdem bei Gemischen von aus den natürlich vorkommenden Fetten gewonnenen Fettsäuren beobachtet wird, so rührt sie stets von den geringen Mengen unverseifbarer Bestandteile her, wie den Sterinen und dgl., und ist daher stets sehr gering; nur bei Sesamölfettsäure kann sie infolge des stark rechtsdrehenden Sesamins beträchtliche Werte — bis zu 9° — annehmen. Man bezieht die optische Aktivität stets auf Natriumlicht (D-Linie) und, wegen der Temperaturabhängigkeit der Drehung, auf eine bestimmte Temperatur; als spezifische Drehung bezeichnet man den Winkel der Drehung, den die Polarisationsebene beim Durchlaufen einer 1 dm langen Schicht der optisch aktiven Substanz, berechnet auf 1 g Substanz im ccm, erfährt. Ist also die Länge der durchlaufenen Schicht d dm, die Anzahl der g Substanz im ccm c und der Drehungswinkel α, so ist $\alpha^{t}_{D} = \frac{\alpha}{c \cdot d}$. Rechtsdrehung wird mit dem + Zeichen bezeichnet.

Tabelle 37.
Spezifische Drehung.

	Reine Säure	gelöst in Azeton	gelöst in abs. Alkohol	gelöst in Chloroform
Rizinolsäure . . .	+ 6°,67	+ 6,25—7,5		
Rizinelaidinsäure		+ 4°,8 bis 5°,4 (c = 0, 05 — 0,15)	+ 6°,67 (c = 12)	
Hydnokarpussäure.				+ 68°,1
Chaulmugrasäure .	+ 55° bis 62°,1			

Da auch die Harzsäuren (Abietinsäure) optisch stark aktiv sind, dient das Drehungsvermögen zur Erkennung von solchen Beimengungen, oder aber in der Speisefett-Industrie zur Erkennung evtl. vorhandenen giftigen Chaulmugraöls.

q) Einwirkung des Lichts.

Die Wirkung, welche Licht auf Fettsäuren ausübt, hängt natürlich mit der Wellenlänge des Lichtes — oder genauer gesagt, der betreffenden elektromagnetischen Schwingung — zusammen. Von den chemischen Einwirkungen des sichtbaren Teils des Spektrums war bereits zum Teil die Rede (S. 165 und S. 166), da, wie wir sahen, Ranziditätserscheinungen im Licht, wenn auch nicht vielleicht hervorgerufen, so doch beschleunigt werden, ebenso wie auch der Trocknungsvorgang beschleunigt wird. Den Einfluß des kurzwelligen Lichts der Quecksilberdampflampe lernten wir kennen bei der Besprechung der Versuche von K. H. Bauer, welche zeigten, daß die sonst schwierige vollständige Bromierung der Eläostearinsäure in seiner Gegenwart glatt quantitativ erfolgt. Bekannt ist auch die Tatsache der isomeren Umlagerung durch Licht, die z. B. bei der Belichtung von α-Eläostearinsäure stattfindet, welche sich dabei in die β-Eläostearinsäure verwandelt.

Unter Umständen bilden sich auch, besonders im kurzwelligen Licht, Peroxyde; auch des allerdings nicht sehr erheblichen Spaltungsvermögens dieses Lichtes wurde bereits (S. 133) gedacht.

Keine eigentliche Einwirkung auf Fettsäuren, sondern nur auf die in ihnen — wenn sie natürlichen Ursprungs sind — enthaltenen Farbstoffe ist die bleichende Wirkung des Lichtes (s. S. 165). Umgekehrt sind aber auch wieder Verfärbungserscheinungen bei metallhaltigen Fettsäuren beobachtet worden. So untersuchte beispielsweise Verfasser[1]) den Einfluß des Lichtes (Sonnenbestrahlung durch acht Stunden und Bestrahlung mittels einer U-V.-Lampe durch zwei Stunden, wobei in beiden Fällen die Intensität des ultravioletten Anteils annähernd gleich stark war) auf Fettsäuren, die mit wechselnden Mengen von Eisen-, Nickel-, Kupfer-, Mangan-, Blei-, Zink- und Aluminiumstearat versetzt waren. Bei geringen, den technischen Verhältnissen entsprechenden Metallmengen zeigte sich überhaupt kein Einfluß; erst bei einem Gehalt von 0,04% Eisen trat bei Bestrahlung merkliche Dunkelfärbung, bei gleichem Kupfergehalt erhebliche Aufhellung ein, und zwar im Sonnenlicht sogar noch stärker als im ultravioletten. Die bekannten Verfärbungen technischer Fettsäuren unmittelbar nach ihrer Herstellung können also nicht — wie dies gelegentlich angenommen wird — auf den Einfluß der Belichtung zurückgeführt werden.

Die bei der Bestrahlung mit kurzwelligem U-V.-Licht auftretende Fluoreszenz der Fettsäuren scheint nicht eine Eigenschaft der Fettsäuren selbst, sondern von spurenweisen Beimengungen von Farbstoffen zu sein; dafür spricht die verschiedene Fluoreszenzfarbe bei verschiedener Provenienz und die Tatsache, daß diese Farbe sich bei der Behandlung mit Bleicherde ändert.

Die verschiedenartigen Wirkungen, welche durch Glimmentladungen hervorgebracht werden, sind keine direkten Ausflüsse

[1]) Lederer, Seifensiederzeitung 1929, 278.

einer elektromagnetischen Schwingung, sondern von durch Ionenstöße (N e r n s t) ionisierten inerten Gasen, Wasserstoff oder Stickstoff, hervorgerufen. Die Glimmentladungen werden durch Wechselströme hoher Frequenz und hoher Spannung (3000 Volt) erzeugt. Zuerst wurde von d e H e m p t i n n e gezeigt, daß unter ihrem Einfluß Verdickungen bzw. Viskositätserhöhung von Fetten und Oelen (auch unverseifbaren) eintritt, die sog. Voltolisierung, weil die Ionenstöße Polymerisationserscheinungen, aber auch Verwandlung von Oelsäure in Stearinsäure hervorrufen (E i c h w a l d). Die letztgenannte Tatsache wollte G e n t h e zur Oelhärtung verwenden (s. S. 224).

Während schon früher als Einwirkung stiller elektrischer Entladungen bei u n g e s ä t t i g t e n Fettsäuren in einer Wasserstoffatmosphäre H y d r o g e n i e r u n g und P o l y m e r i s a t i o n festgestellt worden war, untersuchte Y. I w a m o t o[1]) den Einfluß der stillen Entladungen auf die g e s ä t t i g t e n Fettsäuren von der Kaprin- bis zur Stearinsäure. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 38 ersichtlich.

Tabelle 38.

Wirkung stiller Entladungen auf gesättigte Fettsäuren nach I w a m o t o.

	Kaprinsäure		Laurinsäure		Palmitinsäure		Stearinsäure	
Dauer der Entladung Stunden		60		30	0	24	0	17
Temperatur °C		60		60	—	65	—	100
Stromstärke Ampère		2,5		6,6	—	5,8	—	7,0
Schmelzpunkt °C	34,2	19,2	43,2	30,0	61,7	45,0	70,0	59,5
Spez. Gewicht bei 15°C	0,9052	0,9612	0,8965	0,9481	0,8955	0,9579	0,8905	0,9276
Brech. Index bei 20°C	1,4459	1,4596	1,4410	1,4644	1,4502	1,4705	1,4515	1,4702
Rel. Viskosität	5,46	144,46	7,99	262,26	16,97	427,45	14,16	328,47
bei	60°C		60°C		65°C		80°C	
Jodzahl	0,11	5,16	0,0	6,17	0,53	6,79	1,17	8,14
Verseifungszahl	327,57	300,6	282,55	255,45	220,07	210,05	198,85	178,04
Neutralisationszahl	325,74	292,06	282,00	149,82	218,70	195,42	198,09	173,51

Die Einwirkung besteht also in einer Herabsetzung des Schmelzpunkts, einer Erhöhung des spezifischen Gewichts und des Brechungsindex und einer Abnahme der Verseifungs- und Neutralisationszahl. Ob das Auftreten einer Jodzahl (bis über 8) mit der Bildung von Doppelbindungen zusammenhängt, ist noch nicht entschieden. Bekannt, aber doch bemerkenswert hoch ist der Anstieg der Viskosität (Voltolisierung). Im ganzen kann die Erklärung, die der Autor für alle diese Erscheinungen gibt, angenommen werden: durch die stillen Entladungen kommt es unter Abspaltung von Wasserstoffatomen aus dem Fettsäuremolekül zu einer Neubildung von Doppelbindungen und zu Polymerisationen.

Sehr interessant sind die p h y s i k a l i s c h e n Erscheinungen, welche sich beim D u r c h g a n g des Lichtes durch Fettsäuren zeigen, vor allem die A b s o r p t i o n (Brechung und Drehung sind an anderer Stelle behandelt). Hierbei kommt es natürlich besonders auf

[1]) Y. I w a m o t o, J. Soc. Chem. Ind. Jap., Suppl. Bd. 1930, S. 25.

die Wellenlänge des Lichtes an. In den äußersten Spektralbereichen, im Gebiete der elektrischen Schwingungen und der Röntgenstrahlen, sind die Fettsäuren so gut wie vollkommen durchsichtig, weil sie ja Isolatoren sind oder nur geringe Leitfähigkeit besitzen. Ueber das Verhalten im ultraroten Teil ist wenig bekannt, doch scheinen sie dort in Analogie zu ähnlich gebauten Stoffen Absorptionsbanden bei 5,8 μ zu besitzen. Eigenfarbe besitzen sie jedoch nicht, so daß selektive Absorption im sichtbaren Gebiet bei natürlichen Fettsäuren nur als Folge von Beimengungen vorkommen kann (Chlorophyll usw.).

Eigentümlich ist den Fettsäuren jedoch eine ausgesprochen regelmäßige Absorption im ultravioletten Bereich (Wellenlänge 210 bis 360 mμ), worüber einige Messungen vorliegen.[1]) Bezeichnet J_0 die auftreffende, J die durchgelassene Intensität eines Lichts von bestimmter Wellenlänge, c die Konzentration des untersuchten Stoffes (bei Lösungen in Molen pro Liter), d die Schichtdicke in cm, so ist der Molarextinktionskoeffizient ε durch die Gleichung gegeben: $\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J}$.

Die Intensitäten wurden bisher meist verglichen durch Abschätzung der Schwärzung, welche die auftreffende und die durchgelassene ultraviolette Lichtmenge auf einer photographischen Platte hervorrufen; durch Aenderung der Belichtungszeit kann man gleiche Schwärzungen erhalten.

So sind die in Fig. 105 dargestellten Messungen von Mannecke und Volbert, in welcher die Wellenlängen Abszissen, der log ε Ordinaten sind, entstanden, aus denen folgendes zu entnehmen ist:

Die gesättigten Fettsäuren zeigen ein einfaches Verhalten, indem die Absorption in einer Kurve von noch nicht mathematisch erfaßter Form ansteigt. Die einfach ungesättigten Fettsäuren haben eine flache, selektive Absorptionsstelle, die zweifach ungesättigten deren zwei; bei den dreifach ungesättigten kommt es sogar zu einer starken Umkehr der Kurve. Daher schließen die Autoren aus ihren Messungen, daß die Eläostearinsäure (da das Verhalten der α-Säure mit jenem der β-Form nahezu identisch ist) drei Doppelbindungen besitzen muß. Zu dem gleichen Resultat führten, abgesehen von den bereits S. 266 angegebenen Untersuchungen (Böesecken und Ravensway) auch die rhodanometrischen Methoden von Kaufmann (vgl. S. 279).

Fettsäuren einer homologen Reihe ergeben ähnliche und ähnlich gelegene Kurven, welche mit Zuwachs des Moleküls um eine CH_2-Gruppe sich um 1,5 bis 2 mμ nach der Seite der größeren Wellen verschieben, was sich bis herunter zu den niedrigsten Gliedern der homologen Reihe verfolgen läßt.

Neuere Untersuchungen,[2]) die nicht in Lösungen, sondern in Substanz und mittels der genaueren Methode der Intensitätsmessung der

[1]) Vgl. Mannecke und Volbert, Farbenzeitung 32, 2888, 1927.

[2]) Vgl. Lederer, Allgem. Oel- und Fettzeitung 1930, S. 239 ff.; Chem. Umschau 1930, 206; Hartleb, Strahlentherapie 39, 442 (1931).

durchgelassenen Strahlung durch lichtelektrische Zellen vorgenommen wurden, hatten folgendes Ergebnis: Zunächst konnte eine Formel entwickelt werden, welche theoretisch fundiert ist und die den Verlauf der Absorption im Ultraviolett gut wiedergibt; in dieser Formel, auf

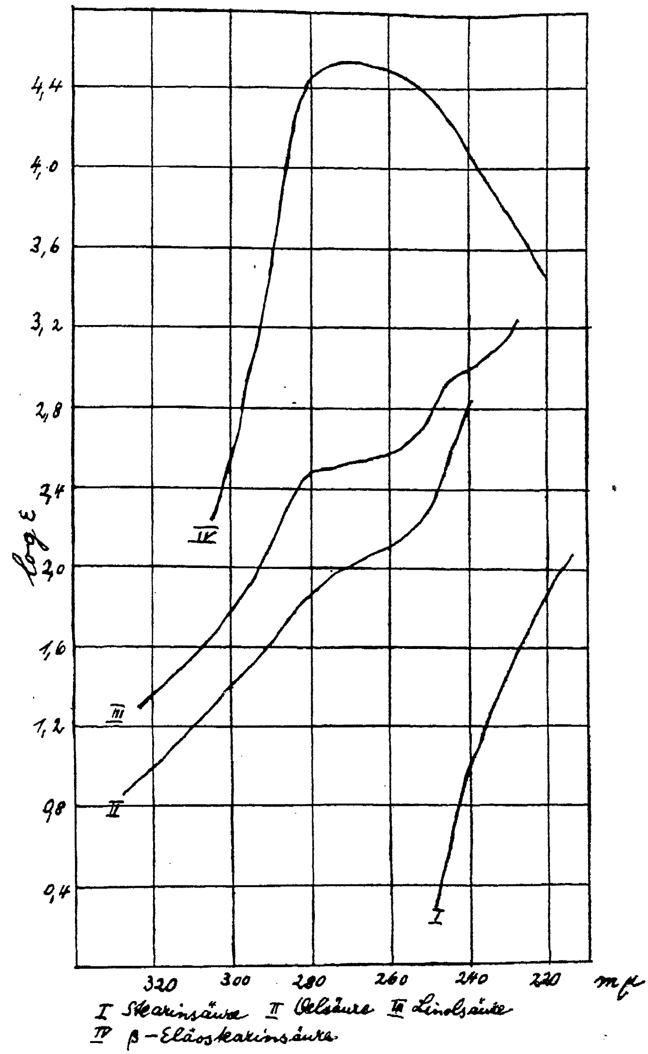


Fig. 105. Absorption von ultraviolettem Licht durch Fettsäuren.

deren Wiedergabe hier verzichtet werden soll, kommen die für eine Substanz charakteristischen beiden Größen, k = Dämpfungsfaktor, und der Logarithmus L des Produktes aus dem Dämpfungsfaktor und der Anzahl der absorbierenden, weil in Resonanz mitschwingenden,

Oszillatoren (Elektronen) vor. In der nachstehenden Tabelle sind diese beiden zur Berechnung der Durchlässigkeit dienenden Größen für einige Fettsäuren angegeben.

Tabelle 39.
Werte zur Berechnung der Durchlässigkeit von Fettsäuren im ultravioletten Bezirk.

Fettsäure:	L	$10^5 \cdot k$
Propionsäure	17,961	0,894
Buttersäure	16,226	1,026
Valeriansäure	16,259	1,050
Kaprinsäure	15,611	1,220
Laurinsäure	15,556	1,250
Palmitinsäure	15,338	1,300
Stearinsäure	15,267	1,320

Die Werte gelten bei einer Schichtdicke von 1 mm und Zählung der Wellenlängen in cm. Bei allen untersuchten Fettsäuren zeigte sich nun unabhängig von der Herstellungsart (ob synthetisch oder durch Destillation aus natürlichem Rohmaterial gewonnen) stets eine Abweichung der berechneten von den gefundenen Durchlässigkeitswerten in der Gegend zwischen 270 und 280 mμ, welche auf eine selektive Absorptionsstelle in dieser Gegend hindeutet. Auch diese läßt sich rechnerisch erfassen; in den Figuren 106 und 107 sind diese Verhältnisse für Butter- und Stearinsäure graphisch dargestellt. Die ausgezogene Linie bedeutet die mit Berücksichtigung der Selektivität berechnete Durchlässigkeit in Prozenten des eindringenden Lichtes, die gestrichelte die ohne Selektivität berechnete. Die gefundenen Werte sind durch Kreuze markiert. Die Abszissen sind die Wellenlängen des Lichtes in mμ.

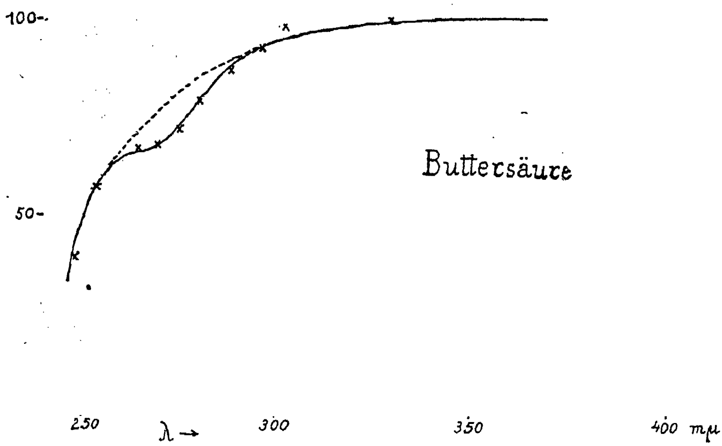


Fig. 106. Selektive Absorption im U.V. von Buttersäure.

Ein Erklärungsversuch für diese selektive Absorptionsstelle war der, daß sie den echten Säuren (vgl. S. 266) zukommt, während die S. 308 erwähnte Absorptionsstelle im Infrarot bei 5,8 μ den Pseudosäuren zugehörig ist. Tatsächlich zeigte auch in Uebereinstimmung mit den bekannten Untersuchungen von H a n t z s c h über die U.V.-Absorption von echten und Pseudosäuren der Ester (untersucht wurde Tributyrin) die Eigenfrequenz im U.V.-Gebiet nicht. Allerdings fehlte sie auch wider Erwarten beim Natriumbutyrat; doch könnte dies von der Störung der Schwingungen der Gruppe COOH herrühren, welche durch den Eintritt des schweren Na an Stelle des leichten H verursacht wird.

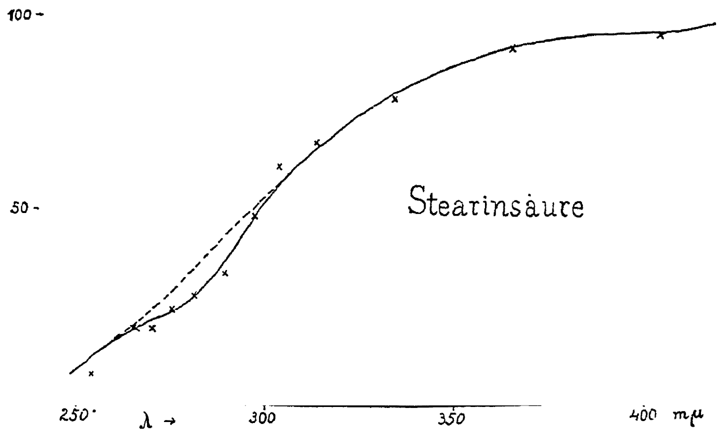


Fig. 107. Selektive Absorption im U.V. von Stearinsäure.

Der R a m a n effekt, d. i. die spektrale Veränderung eingestrahlten, monochromatischen Lichtes durch Streuung, ist bisher anscheinend nicht zur Konstitutionsforschung bei Fettsäuren herangezogen worden.

r) D i e l e k t r i z i t ä t s k o n s t a n t e.

Nur für die niedersten Glieder der Fettsäurereihe ist die D i e l e k t r i z i t ä t s k o n s t a n t e von charakteristischer und erheblicher Größe, bei den höheren ist sie nur wenig verschieden und zwischen 2 und 2,5 gelegen, bei cis-Modifikationen etwas höher als bei der trans-Form, jedenfalls weil die elektronegativen Atome oder Gruppen in diesem Falle auf der gleichen Seite des Kohlenstoffatoms stehen. Bei Gemischen gilt im allgemeinen die Mischungsregel. Die Dielektrizitätskonstante nimmt mit steigender Temperatur schwach ab, und zeigt mit wachsendem Druck einen schwachen Anstieg.

Nach dem Gesagten werden nur die niedersten Fettsäuren eine erhebliche d i s s o z i i e r e n d e Kraft besitzen, immerhin läßt aber das auch bei den höheren Gliedern vorhandene, wenn auch geringe

Leitvermögen (s. w. unten) auf spurenweise Dissoziation schließen. Dafür gilt um so genauer die Maxwellsche Beziehung n^2 = Dielektrizitätskonstante, wenn n den Brechungsexponenten für lange Wellen bedeutet.

Zum Unterschiede von den Kohlenwasserstoffen, die ähnliche Dielektrizitätskonstanten aber weitaus kleinere Leitfähigkeiten besitzen (Benzin, Benzol), ist die elektrische Erregbarkeit bei Fettsäuren so gering, daß von einer Entzündungsgefahr beim Ausströmen aus Röhren im Gegensatze zu den genannten Kohlenwasserstoffen nicht die Rede ist.

Die Größe des elektrischen Dipolmomentes ist für die höheren gesättigten Fettsäuren nicht charakteristisch; es scheint für alle in der Nähe von $0{,}6 \cdot 10^{-18}$ abs. elektrostatischen Einheiten zu liegen. Für andere Fettsäuren, bei denen sich aus seiner Größe ein Rückschluß auf die Konstitution ziehen ließe, ist es bisher nicht gemessen worden.[1])

s) Leitfähigkeit, Dissoziation, Affinitätskonstante.

Für die Leitfähigkeit der höheren Fettsäuren existieren wenig Messungen. Man bezeichnet als spezifische Leitfähigkeit das Reziproke des spezifischen Widerstands, d. i. des Widerstands in Ohm., den ein Würfel von 1 cm Seitenlänge besitzt.

Die Leitfähigkeit steigt bei Temperaturerhöhung infolge thermischer Dissoziation stark an; theoretisch wäre der Anstieg nach einer Exponentialfunktion zu erwarten, wenn der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit dieser proportional wäre; es sollte dann der Logarithmus der Leitfähigkeit eine lineare Funktion der Temperatur sein. Genau trifft dies nicht zu, vielmehr scheint die Funktion eine quadratische zu sein, wie sich aus der Fig. 108 erkennen läßt, in welcher die Abhängigkeit des Logarithmus der Leitfähigkeit einer technischen Stearinsäure (Sm.P. 56°) von der Temperatur dargestellt ist.[2]) Aehnlich, nur parallel verschoben, ergeben sich die Werte für andere Fettsäuren. Nach den bisher vorliegenden Messungen läßt sich die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ der technischen Stearinsäure, einem Gemisch von annähernd gleichen Teilen Palmitin- und Stearinsäure rechnerisch ausdrücken durch die Formel:

$$\log \varkappa = -13{,}692 + 0{,}0275\, t - 0{,}000042\, t^2$$

worin t die Celsiustemperatur bedeutet. Bei 110° C ist also die spezifische Leitfähigkeit dieser Stearinsäure = 10^{-11}/Ohm.cm. Eine Uebersicht über die spezifischen Leitfähigkeiten von Fettsäuren gibt die Tabelle 40.

[1]) Vgl. Debye, Polare Molekeln, Verl. Hirzel, Leipzig 1929.

[2]) Vgl. Lederer und Hartleb, Seifensiederzeitung 1929, 345; ders.: Zeitschr. f. angew. Chemie, 42, 1929, 1033.

Tabelle 40. Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa \cdot 10^{11}$ von Fettsäuren.

	Temperaturen				
	100°	130°	150°	170°	190°
Kaprinsäure	1,5	6,4	14	27	
Myristinsäure . . .	1,6	4,8	9,2	17	31
Palmitinsäure . . .	1,3	4,2	7,3	15	26
Stearinsäure techn. .	0,6	3,6	5,0	11	18
Oelsäure	2,8	10	20	38	65

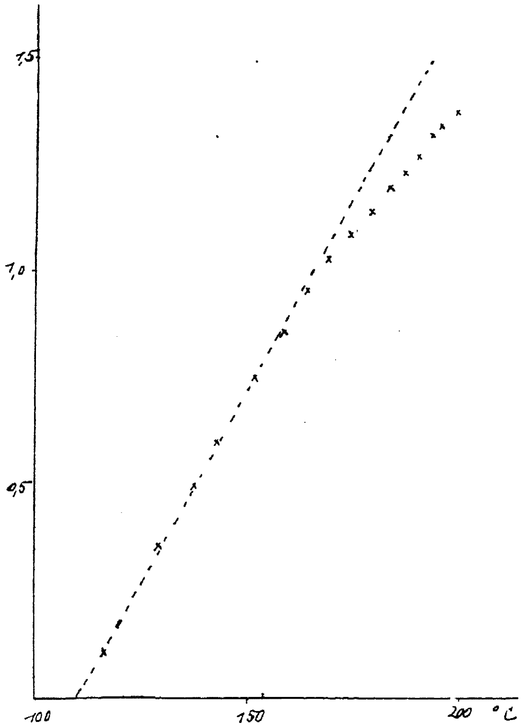


Fig. 108. Elektr. Leitfähigkeit von techn. Stearinsäure.

In Uebereinstimmung mit der Tatsache, daß in der homologen Reihe die Salze der höheren Säuren stärker hydrolysiert sind (vgl. weiter unten), zeigen sich die Leitfähigkeiten der Fettsäuren mit steigender Kohlenstoffatomzahl abnehmend, die ungesättigten Fettsäuren aber bei gleicher Kohlenstoffatomzahl wesentlich besser leitend.

Zum Vergleich sei erwähnt, daß bei Zimmertemperatur das Leitvermögen von gut destilliertem Wasser etwa 10^{-6}, von reinem Benzol 10^{-14}, von reinem Petroläther bis 10^{-18}/Ohm.cm beträgt, während die Eigenleitfähigkeit der Essigsäure[1]) bis zu $6{,}25 \cdot 10^{-8}$ angegeben wird.

[1]) Holde und Tacke, Chem. Ztg. 45, 955, 1921.

Die durchschnittliche Größe des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit besitzt den vergleichsweise hohen Wert von rund 6,6 Prozent, welcher also noch höher ist, als der von Kohlrausch und Heydweiller für die Dissoziation des chemisch reinen Wassers gefundene.

Extrapoliert man die oben angegebene empirische Formel, die allerdings nur für den Bereich zwischen 100 und 200° C aufgestellt wurde, unter der Annahme ihrer Gültigkeit für die Fettsäuren bis zu deren Schmelz- bzw. Siedepunkt, so ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, daß bei beiden Fundamentalpunkten die Leitfähigkeiten aller Fettsäuren annähernd die gleichen sind, d. h., daß sie dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände gehorchen.

Von ganz anderer Seite erhält man einen Einblick in diese Verhältnisse, wenn man statt von der Arrheniusschen Dissoziationstheorie von der Hypothese von Ghosh[1]) ausgeht, daß die Fettsäuren ein im Gleichgewicht stehendes Gemenge der „echten" und der „Pseudosäuren" sind (vgl. S. 266). Dann ist der Anteil der „echten" Säure stets vollständig dissoziiert; die Dissoziationskonstante läßt sich nach der Reaktionsisochore (man vgl. den Abschnitt: Reaktionskinetik) in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur aus den Umwandlungswärmen der einen Säuremodifikation in die andere, die bisher nicht bekannt sind, berechnen. Nach der klassischen Theorie wäre diese Größe als „Dissoziationswärme" zu bezeichnen.[2])

Die geringe Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur hängt mit der geringen Dissoziation der Fettsäuren in diesem Falle zusammen, die ja sehr schwache Säuren sind. Die Affinitätkonstante (als Maß der Stärke einer Säure) ist für die niedrigen Fettsäuren bis zur Capronsäure bekannt und in Tabellenwerken zu finden. Zur Berechnung ihrer Größe für die höheren Fettsäuren kann man von der Hydrolyse ihrer Salze ausgehen und nach Walker[3]) folgende Gleichung aufstellen. Bedeutet K die Affinitätskonstante einer Säure, x den hydrolytisch dissoziierten Anteil (daher 1—x den nichthydrolysierten) eines Salzes dieser Säure und δ^2 das Dissoziationsprodukt des Wassers bei der betreffenden Temperatur, so ist

$$\frac{x^2}{(1-x)\cdot v} = \frac{\delta^2}{K},$$

wenn v die Verdünnung in Litern bedeutet.

Für die Alkalisalze der Fettsäuren bis zur Palmitinsäure hat McBain und seine Schule die Hydrolysenprozente bei 90° C gemessen.[4]) Unter Benutzung der von ihm erhaltenen Werte wurde die Tabelle 41 für die Affinitätskonstanten der höheren Fettsäuren

[1]) Vgl. Nernst, l. c. S. 613.

[2]) Eine eingehende Darstellung beabsichtigt der Verfasser demnächst zu veröffentlichen.

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 32, 138, 1900.

[4]) Vgl. den Artikel Lederer in Ubbelohdes Hdbch., III. Bd., 2. T., 2. Aufl.

berechnet; wenn auch diese Zahlen keinen Anspruch auf hohe Genauigkeit erheben können, geben sie doch ein gutes Bild für die Stärke dieser Säuren bei der angegebenen Temperatur.

Das Dissoziationsprodukt des Wassers war bei 90° von McBain zu $69{,}7 \cdot 10^{-1}$ gefunden worden, die berechneten Affinitätskonstanten schwanken ein wenig je nach der Verdünnung, gewählt wurde eine solche von 0,5 normal der Kalisalze (-seifen). Zum Vergleich sind die aus der Leitfähigkeit berechneten Konstantenwerte für Kohlensäure und Essigsäure (bei letzterer für zwei verschiedene Temperaturen) mitangegeben.

Tabelle 41. Affinitätskonstanten.

	°C	$K \cdot 10^7$
Kohlensäure .	18	3
Essigsäure . .	18	180
Essigsäure . .	100	111
Kaprinsäure .	90	22
Laurinsäure .	90	1,1
Myristinsäure	90	0,5
Palmitinsäure	90	0,35
Oelsäure . .	90	1,05

Ungesättigte Fettsäuren haben erheblich größere Konstanten als die gesättigten mit gleicher Kohlenstoffzahl, auch die der Isomeren ist höher, mit steigender Kohlenstoffatomzahl sinkt die Konstante in der homologen Reihe anfangs schnell, später langsamer. Daher kommt es z. B., daß die Korrosion der Metalle durch fettsäurehaltige Trane oder bei der Destillation von Tranfettsäuren besonders groß ist.

Die angeführten Werte erklären auch den Umstand, daß bei gewöhnlicher Temperatur die an sich schwache Kohlensäure stärker ist, als die in den meisten Fetten vorkommenden Fettsäuren, während bei höheren Temperaturen die Fettsäuren stärker dissoziiert sind, worauf ja die Möglichkeit der Karbonatverseifung von Fettsäuren beruht.

Im ursächlichen Zusammenhang mit der Dissoziation steht auch die Aggressivität der Fettsäuren bei höherer Temperatur gegenüber Metallen, Geweben (Filtertüchern) usw. Wie sich hierbei die durch Neutralfette „verdünnten“ Fettsäuren verhalten, ist experimentell noch nicht festgestellt, doch ist zu erwarten, daß sich die Dissoziation wegen der kleinen Dielektrizitätskonstanten der Fette nicht erheblich ändern wird, so daß in der Verdünnung die quantitativ gleiche Fettsäuremenge auch die gleichen Effekte hervorruft (gleiche Auflösung bzw. Zerstörung), wie im unverdünnten Zustand.

Was das Angriffsvermögen der heißen Fettsäuren auf Metalle anlangt, so sind quantitative Angaben bereits im technischen Teil (S. 20) gemacht worden. Die Angabe erfolgt meist durch Feststellen der Gewichtsabnahme in g pro Stunde, bezogen auf ein Quadrat-

meter Fläche. Als Maßstab für die Korrosionswirkungen werden in der Praxis häufig folgende Beständigkeitsgrade festgelegt:

Gewichtsabnahme /h	von weniger als	0,1	g/m^2	= vollkommen beständig
	von 0,1 bis	1,0	„	= genügend „
	„ 1,0 „	3,0	„	= ziemlich „
	„ 3,0 „	10	„	= wenig „
	über	10	„	= unbeständig

Nach dieser Graduierung sind z. B. zufolge der für Kupfer (0,009 g/hm) und Aluminium (0,042 g/hm^2) nach Seite 20 geltenden Zahlen diese beiden Metalle als gegen Fettsäuren „vollkommen beständig" zu bezeichnen; in derselben Größenordnung liegt auch das Angriffsvermögen der Oelsäure (bis 200° C) auf den nicht rostenden V2A-, V4A- und V6A-Stahl der Firma Krupp nach deren Angaben.

Neben den rein chemischen Angriffen zufolge der Aktivität spielen aber bei der Korrosion auch noch elektrische Lokalströme eine Rolle, wenn zwei Leiter einesteils mit einem Elektrolyten in Berührung stehen und andererseits kurz geschlossen sind. Ist die Zwischenschicht des Elektrolyten dünn und die Metallfläche groß, so können diese Ströme erhebliche Beträge annehmen und zu großem Ionentransport (Korrosion) Veranlassung geben, da die Potentialdifferenzen bis in die Größenordnung von einem Volt kommen können. Aus der Stellung der Metalle in der Spannungsreihe kann man auch die Stromrichtung und daher die Art des transportierten Metalls voraussagen; das edlere Metall, das die kleinere Lösungstension besitzt, wird dabei immer niedergeschlagen, das unedlere geht in Lösung. Dies wird insbesondere daher der Fall sein, wenn das eine etwa in Form seiner Seife in der Fettsäure bereits gelöst ist.

6. Der kolloide Zustand.

Im kolloiden Zustand treten die Fettsäuren entweder beim Gelatinieren (Verdicken), bei der Bildung von Emulsionen und bei Erscheinungen der Adsorption auf.

a) Gelatinieren (Verdicken).

In den Zustand der Gelatinierung gelangen die trocknenden Oele und noch mehr deren Fettsäuren, also insbesondere die höher ungesättigten, wie Linol-, Linolen-, Eläostearinsäure, neben der mit dem Trockenprozeß einhergehenden Oxydation und Polymerisation (vgl. S. 275 ff.). Die Temperatur spielt hierbei eine beschleunigende Rolle. Auch durch Einwirkung von Licht, besonders von ultraviolettem, werden, hauptsächlich bei Eläostearinsäure, die Kolloidkomplexe in ihrer Bildung befördert.

b) Emulsionsbildung.

Reine Fettsäuren bilden mit reinem Wasser wegen ihrer beträchtlichen Oberflächenspannung gegen dieses keine haltbaren Emulsionen, diese trennen sich vielmehr nach kurzer Zeit. Anders jedoch, wenn im Wasser kapillaraktive Stoffe gelöst oder suspendiert sind, welche die gegenseitige Oberflächenspannung herabsetzen, wie z. B. Schleimstoffe und dgl. oder auch solche Stoffe, die in Wasser und Fettsäuren ziemliche Löslichkeit besitzen (Reaktivspalter). Im Sinne der Langmuir-Harkinsschen Theorie (vgl. S. 267) ist dies leicht verständlich. Auch Seifen wirken im gleichen Sinne. Deswegen ist in der Praxis auch zur Aufhebung des unerwünschten Emulsionszustandes die Zerstörung dieser Stoffe notwendig, worüber schon im technischen Teil gesprochen wurde.

Erwünscht ist dagegen eine innige, haltbare Emulsion bei der Erzeugung der konsistenten Schmiermittel aus Fettsäuren, weshalb bei dieser auch, wie an entsprechender Stelle erwähnt, eine teilweise Verseifung der Fettsäuren vorgenommen wird.

c) Adsorptionserscheinungen.

Die starken Oberflächenkräfte bei feiner Verteilung bewirken Adsorptionserscheinungen, die besonders bei der Bleichung mit Bleicherden bemerkbar sind. Dies ist zum Teil der Grund, weshalb sich fettsäurehaltige Oele mittels Bleicherden nur unvollkommen, Fettsäuren selbst fast gar nicht bleichen lassen. Die Oberfläche der Bleicherde wird von den Fettsäureteilchen fast ebenso stark okkupiert, wie von den hochmolekularen Farbstoffen, so daß zur Bindung dieser keine Restvalenzen (oder eventuell andere Oberflächenkräfte) übrig bleiben.

Desgleichen treten Adsorptionen von Fettsäuren an Seifenteilchen auf, weshalb häufig die in verdünnten Seifenlösungen sich als unlöslich niederschlagenden Fettsäure-Seifen-Adsorptionsverbindungen für stöchiometrisch zusammengesetzte „sauere Seifen“ gehalten wurden.

7. Zusammenhänge zwischen chemischen und physikalischen Konstanten.

In neuerer Zeit hat sich Lund[1]) bemüht, rechnerische Beziehungen zwischen den chemischen Konstanten von Fettsäuren, Verseifungszahl und Jodzahl, und den physikalischen Kennwerten, Dichte und Brechungsexponent, zu

[1]) Zeitschr. f. Nahr.- und Genußm. 44, Nr. 3, 1922.

finden. Wenn diese Beziehungen auch einer theoretischen Grundlage entbehren, mögen sie doch angeführt werden, weil diese empirischen Beziehungen meist mit genügender Genauigkeit gestatten, zwei dieser Größen aus den zwei bekannten anderen zu errechnen. Selbstverständlich müssen alle Größen auf das gleiche Maßsystem, den gleichen Aggregatzustand (flüssig) und die gleiche Temperatur bezogen werden, damit die Lundschen Formeln Gültigkeit besitzen.

Als Vergleichstemperatur für die Dichte D nimmt Lund 15° C, abweichende Angaben können mit Hilfe des S. 291 angegebenen Korrektionsfaktors umgerechnet werden, für den Brechungsexponenten dient als Vergleichstemperatur 40° C, der Korrektionsfaktor pro Celsiusgrad liegt etwa bei 0,00036 (vgl. auch S. 304). Der so korrigierte Brechungsexponent sei mit R bezeichnet. Bedeutet noch V die Verseifungszahl und J die Jodzahl der Fettsäure, so gelten nach Lund die Gleichungen:

$$D = 0{,}8475 + 0{,}00018 \cdot V + 0{,}000145 \cdot J$$
$$R = 1{,}4688 - 0{,}000125 \cdot V + 0{,}000105 \cdot J$$

Für Oxysäuren, zyklische Säuren, auch die Eläostearinsäuren geben diese Formeln keine richtigen Werte, für die übrigen Fettsäuren erhält man jedoch aus ihnen Werte, welche praktisch mit den gefundenen in hinreichender Uebereinstimmung stehen.

Auch Formeln für den Zusammenhang zwischen den vier charakteristischen Größen von Fetten und den dazu gehörigen Fettsäuren hat Lund aufgestellt, die aber hier, wo es uns nur auf die Eigenschaften der Fettsäuren ankommt, übergangen werden können. Immerhin bedeuten diese Formeln trotz des mangelnden theoretischen Hintergrunds manchmal eine Erleichterung bei der Analyse. Aus den vorhergehenden Abschnitten ist ersichtlich, wie recht kompliziert die Beziehungen zwischen Molekulargewicht (und daher Verseifungszahl) und den übrigen physikalischen Größen sind, und wie schwierig, mit Ausnahme einiger weniger additiver Eigenschaften, gar der Einfluß der Konstitution (Doppelbindung, Jodzahl) theoretisch zu begründen war.

B. Die gemischten (natürlichen) Fettsäuren.

Die aus den natürlichen Fetten auf irgend eine im vorangehenden beschriebenen Weise gewonnenen Fettsäuren sind niemals isolierte Individuen, deren Trennung voneinander meist sogar sehr schwierig ist. Die Eigenschaften der chemisch reinen, isolierten Fettsäuren sind daher nicht immer auch für deren Gemische maßgebend, wenn auch eine Reihe von Konstanten einfach aus denen der reinen Fettsäuren errechnet werden können. Wir nennen solche Eigenschaften und Größenwerte, die sich nach der Mischungsregel berechnen lassen, additive. Bezeichnen wir eine solche Größe eines Fett-

säuregemisches mit G und die Masse desselben mit M, die der komponierenden Fettsäuren mit $g_1, g_2, \ldots$ bzw. mit $m_1, m_2, \ldots$ so sagt die Mischungsregel, daß $M \cdot G = m_1 \cdot g_1 + m_2 \cdot g_2 + \ldots$ ist.

Die Beziehungen der nichtadditiven Eigenschaften sind gewöhnlich so kompliziert, daß sich eine einfache Formel für sie nicht aufstellen läßt.

1. Additive Eigenschaften.

Zu den additiven Eigenschaften, auf die wir deshalb nicht mehr näher einzugehen brauchen, weil sie sich ja leicht aus den im vorangehenden Teil angegebenen, für die reinen Fettsäuren geltenden Werten berechnen lassen, gehören zunächst die chemischen Konstanten: (mittleres) Molekulargewicht und Verseifungszahl, Hydrierungszahl, Hydroxylzahl, Acetylzahl, Jodzahl, Bromzahl und Rhodanzahl; ferner verhalten sich wenigstens in erster Annäherung additiv von den physikalischen Eigenschaften: die Löslichkeit, Dichte, Molekularvolumen, Volumausdehnung, spezifische Wärme, Molekularwärme, Wärmeleitvermögen, Schmelz- und Verdampfungswärme, Verbrennungswärme, Kompressibilität, Brechungsexponent, Dispersion, optische Aktivität, Dielektrizitätskonstante; ziemlich angenähert auch noch die innere Reibung und die Oberflächenspannung.

Die Werte aller dieser Größen und Konstanten von den in der Praxis vorkommenden Fettsäuren findet man in allen Handbüchern und Spezialwerken, besonders sei in dieser Hinsicht verwiesen auf das Handbuch von Ubbelohde-Goldschmidt und D. Holde, Die Kohlenwasserstofföle und Fette.

In der Tabelle 42 ist daher nur eine kleine Auswahl der wichtigsten Fettsäuren und ihrer Konstanten getroffen worden, die Werte sind meist Mittelwerte und sollen ohne Anspruch auf wissenschaftliche Genauigkeit nur Anhaltspunkte geben.

2. Nichtadditive Eigenschaften.

Die wichtigsten Eigenschaften bzw. Konstanten, welche weit von dem aus der Mischungsregel errechneten Wert eines Gemisches von Fettsäuren abweichen, sind der Schmelzpunkt, der Siedepunkt und im Zusammenhang mit diesem der Dampfdruck.

Es wurde schon früher erwähnt, daß der Schmelzpunkt eines Gemisches sich auch nicht aus der Gefrierpunktsdepression

Tabelle 42.
Konstanten einiger Fettsäuren.

Fettsäure aus:	Verseifungszahl	Jodzahl	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Azetylzahl	Hydroxylzahl
Kokosöl	268	8—10	24—27	16—20	0,9—12	0,03—0,37
Palmkernöl . .	257	12—13	25-28	20—25	1,9—4,8	0,06—0,15
Palmöl	206	53	46—50	35—49	1,8	0,06
Olivenöl . . .	202	86—90	22-31	21—27	4,7—10	0,36—0,42
Erdnußöl . . .	200	96—103	27—35	22—32	9	0,30
Cottonöl . . .	204	111—116	34—43	28—40	16,6	0,32
Sojaöl	197	118-131	20—29	16—25	—	—
Sesamöl	197	109-112	23—32	18—28	11,5	0,25
Rüböl	185	99—106	16—22	12—18	6,3	0,26
Mohnöl	205	139	20—21	15—16	13,1	0,40
Leinöl	205	179—182	15—24	12—20	8,5	0,27
Holzöl	189	160—170	40—44	31	—	—
Rizinusöl . . .	190—194	86—94	13	3	155	5,35
Rindertalg . . .	206	25-41	43—47	38—46	2,7—8,6	0,1—0,3
Schweineschmalz	199	54—64	35—47	34—42	2,6	0,08
Knochenfett . .	204	44—75	28-44	7—42	11—14	0,3-0,4
Waltran	193—224	130—132	14—43	14—34	0,7—2,4	0,03—0,07
Wollfett . . .	82—130	10—17	ca. 40	ca. 40	—	—

berechnen läßt, welche durch Auflösen einer Substanz in einem Lösungsmittel resultiert. Es bleibt nichts übrig, als die Schmelzpunkte von Gemischen empirisch zu bestimmen. Dabei zeigen die Fettsäuren, wie dies auch sonst sehr häufig vorkommt, eutektische Gemische mit konstantem Schmelzpunkt, der niedriger liegt, als jener der Komponenten. Solche Eutektika verhalten sich daher wie eine einheitliche Substanz und lassen sich auch nicht durch Umkristallisieren trennen.

In Fig. 109 sind die Schmelzpunkte von Gemischen aus Stearin- und Palmitinsäure (S—P), Stearin- und Laurinsäure (S—L), Laurin- und Palmitinsäure (gestrichelt) und Laurin- und Myristinsäure (punktiert) nach den von Heintz gefundenen Werten kurvenmäßig dargestellt. Die Verhältnisse liegen, wie man sieht, keineswegs einfach. Um so weniger läßt sich daher der Schmelzpunkt eines Gemisches mehrerer Fettsäuren, wie es immer in den natürlichen in der Praxis vorkommenden Fettsäuren vorliegt, aus der Angabe der Bestandteile errechnen oder gar umgekehrt aus dem bekannten Schmelzpunkt auf die Zusammensetzung des Gemisches schließen.

Ebenso wie der Schmelzpunkt bei Gemischen herabgesetzt wird, erhöht sich bei ihnen der Siedepunkt gegenüber dem der einzelnen Komponenten; aber auch hier läßt sich quantitativ nichts voraussagen. Qualitativ kann man folgende Ueberlegung anstellen: Da die Partialspannung jeder Komponente des Gemisches stets kleiner ist als ihre Dampfspannung im freien Zustande bei gleicher Temperatur und weil die Dämpfe der Fettsäuren gegenseitig in den flüssigen Fettsäuren leicht löslich sind, muß der Typus der Dampfspan-

nungskurve des Gemisches derart sein, daß diese bei einer bestimmten Zusammensetzung ein Minimum zeigt, welches (bei einem binären Gemisch) unter der Dampfspannung jeder der beiden zusammensetzenden Flüssigkeiten im reinen Zustande liegt. Daher muß der Siedepunkt höher liegen als der der reinen Fettsäuren für sich läge.

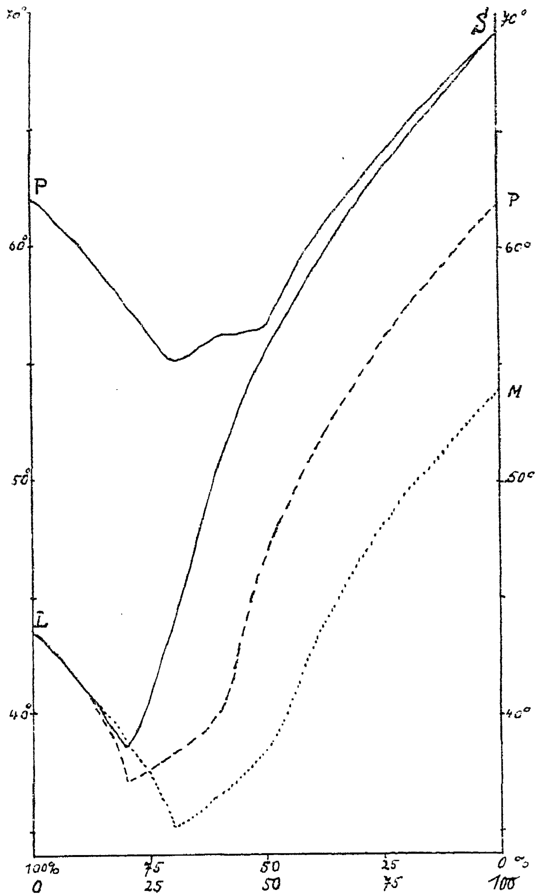


Fig. 109. Schmelzpunkte von Fettsäuregemischen.

Auch hier wird es daher Gemische von *konstant siedender* Zusammensetzung geben müssen, welche eine fraktionierte Destillation unmöglich machen.

Experimentelle Angaben über die Aenderung der *Dampfspannung* bzw. des Siedepunktes reiner Fettsäuren beim Zusatz anderer, so wie wir solche oben hinsichtlich der Aenderung des Schmelzpunktes kennengelernt haben, existieren nicht, obwohl der-

artige Untersuchungen Bedeutung für die Theorie der Fettsäuredestillation hätten. Die auf S. 289 angegebenen, durch Ueberschlagsrechnung gefundenen Zahlen sind nur sehr angenäherte Werte.

3. Trennung von Fettsäureindividuen aus ihren Gemischen.

Bei der Trennung der natürlichen Fettsäuren in ihre Individuen wird es zumeist darauf ankommen, zunächst die Gruppen voneinander zu trennen und zwar die festen (gesättigten) von den flüssigen (ungesättigten), dann diese untereinander wieder zu scheiden.

Für die Gruppentrennung können für analytische oder wissenschaftliche Zwecke eine Reihe von Möglichkeiten in Betracht kommen, die uns hier weniger interessieren, jedoch weniger chemischer, als vielmehr physikalischer Natur, wie z. B. die verschiedene Löslichkeit der Alkali (K-, Li-, NH_4-) oder sonstiger (Pb-, Tl-, Mg-) Salze in geeigneten Lösungsmitteln. Diese Trennung ist jedoch meist keine quantitative, wenigstens nicht bei einmaliger Durchführung. Näheres findet man u. a. in Holde l. c. S. 523 ff.

Für die praktischen Zwecke wird in selteneren Fällen (vgl. S. 222) die fraktionierte Destillation, meist die fraktionierte Kristallisation (vgl. S. 249) oder fraktionierte Fällung angewendet. Bezüglich beider Methoden sei jedoch auf das in den vorangehenden Abschnitten über die konstant schmelzenden und siedenden Gemische Gesagte aufmerksam gemacht.

Die Besprechung der Prüfung auf Gegenwart gewisser Fettsäuren bzw. auf Reinheit einer vorgelegten Fettsäure fällt gleichfalls aus dem Rahmen dieses Buches. Die Reaktionen beruhen entweder auf der Bestimmung der erwähnten quantitativen Konstanten oder auf der Erkennung gewisser charakteristischer Individuen in den betreffenden Fettsäuren (Erdnußöl: Arachinsäure, Rüböl: Erucasäure usw.), schließlich auf qualitativen Reaktionen, welche an das Vorhandensein gewisser in den natürlichen Fetten bzw. Fettsäuren stets vorkommender Stoffe gebunden sind (Sesamöl, Kottonöl usw.), doch versagen diese häufig, besonders wenn die Fettsäuren durch Destillation, Härtung und dgl. bereits tiefergehende Veränderungen erlitten haben.

C. Anhydride, Lactone, Polymerisations- und Kondensationsprodukte.

Mehrfach war im praktischen wie auch im theoretischen Teil dieses Buches bereits davon die Rede, daß sich bei manchen, technisch wichtigen Vorgängen aus Fettsäuren oder evtl. deren Glyzeriden An-

hydride, Lactone usw. bilden können. Es sei daher kurz auf diese Verbindungen eingegangen.

Die Fettsäureanhydride entstehen, wie alle Säureanhydride, durch Austritt eines Moleküls Wasser aus zwei gekoppelten Säuremolekülen, deren Reste dann durch einen Aethersauerstoff >O zusammenhängen. Man kann sie daher entweder direkt aus den Fettsäuren durch starkwasserentziehende Mittel (P_2O_5) oder auch durch Einwirkung von niedriger molekularen Anhydriden auf höher molekulare Fettsäuren erhalten, z. B. Essigsäureanhydrid auf die höheren Fettsäuren. Ferner bilden sich Anhydride bei der Einwirkung von Säurechloriden (vgl. S. 282) auf die fettsauren Alkalisalze und auch von Phosgen auf diese Salze.

Die wichtigsten Eigenschaften einiger Anhydride sind in Tabelle 43 nach Holde zusammengestellt:

Tabelle 43.
Eigenschaften von Anhydriden.

Anhydrid der	Schmelzpunkt	Siedepunkt im abs. Vakuum	Dichte bei 70°/4°	Brechungsexponent n_D^{70}
Kaprinsäure . .	23,9°	—	0,8595	1,423
Laurinsäure . .	41,7	166°	0,855	1,429
Myristinsäure .	53,4	198	0,850	1,433
Palmitinsäure .	64	—	0.847	1,436
Stearinsäure . .	72	—	0,843	1,439
Oelsäure . . .	22,2	—	0,900 bei 15°	1,464 bei 20°
Elaidinsäure . .	46,4	—	0,894 „ 15°	1,465 „ 20°
Erukasäure . .	48	—	0,882 „ 15°	1,467 „ 20°
Linolsäure . .	—4	—	0,906 „ 15°	1,476 „ 20°

Infolge der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften mit denen der Glyzeride wurden die Anhydride auch als Ersatz für die Fette zu technischen, ja sogar zu Genußzwecken vorgeschlagen.

Beim Destillieren zersetzen sich die Anhydride vom Myristinsäureanhydrid aufwärts selbst im höchsten Vakuum; ebenso sind sie bei Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf nicht haltbar, indem sie hierbei freie Säuren bilden nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} R \cdot CO \\ R \cdot CO \end{matrix} \!\!> O + H_2O = 2\,R \cdot COOH,$$

worin R das Fettsäureradikal bedeutet.

Auf das Vorkommen gemischter Anhydride

$$\begin{matrix} R_1 \cdot CO \\ R_2 \cdot CO \end{matrix} \!\!> O$$

wurde bereits an anderer Stelle hingewiesen.

Von sonstigen Eigenschaften der Anhydride sei noch erwähnt, daß sie sich im Gegensatze zu den Säuren in 5-proz. Natriumkarbonatlösung nicht auflösen, weshalb sie auf diesem Wege von den Fett-

säuren getrennt werden können, ebenso sind sie nur in höchstprozentigem, nicht aber in verdünntem Alkohol einigermaßen löslich.

Die Lactone sind innere Anhydride der Oxyfettsäuren; sie entstehen bei den oben genannten technischen Vorgängen (Trocknen der Oele, Ranzidität usw.), aber auch bei der Spaltung mit Schwefelsäure und der Nachazidifikation. Bei nicht destillierten Fettsäuren finden sich neben den Lactonen auch andere innere Ester (Estolide) von Oxyfettsäuren (Polyoxyfettsäuren), bei denen die Carboxylgruppe die eigene Hydroxylgruppe unter Wasseraustritt verestert hat. Die Lactone verseifen sich mit Laugen, trotzdem muß man ihnen aber nur die gleiche Bewertung zukommen lassen wie den Oxysäuren, da ihre Seifen, identisch mit denen der Oxysäuren, nicht ausgesalzen werden können, sondern in die Unterlauge gehen, dagegen tragen die Lactone (vgl. S. 61) nichts zur Säurezahl bei.

Die sonst auftretenden komplizierten Polymerisations- und Kondensationsprodukte, von denen an anderer Stelle schon mehrfach die Rede war, sind meist nicht genügend studiert, was natürlich mit ihrem komplizierten Bau zusammenhängt.

D. Verbindungen der Fettsäuren.

Von den Verbindungen, welche die Fettsäuren eingehen können, sollen nur die Salze, die Ester und die esterartigen Verbindungen mit den Kohlehydraten besprochen werden; eine ausführliche Behandlung soll jedoch nur den Estern zuteil werden.

a) Salze der Fettsäuren.

Wie bei allen Säuren werden naturgemäß auch bei den Fettsäuren die Salze sich aus den Säuren und Metallen, Metalloxyden (-hydroxyden) oder Metallsalzen solcher Säuren bilden können, die unter gegebenen Umständen schwächer, d. h. weniger dissoziiert und flüchtiger sind als die Fettsäuren.

Die erste Art der Bildung war bereits Gegenstand unserer Betrachtungen, als von dem Angriff der Fettsäuren auf die Metalle (vgl. S. 20) gesprochen wurde, die letzte, bei den Betrachtungen über die Affinitätskonstante (vgl. S. 315), die Bildung aus der Säure und den Metalloxyden bzw. Hydroxyden, aber ist ebenso wie die Bildung dieser Salze, die man bekanntlich als Seifen bezeichnet, aus den Estern und den Hydroxyden oder durch gegenseitige Umsetzung von Metallsalzen mit Seifen, Gegenstand der Lehre von den Seifen; von diesem ausgedehnten Gebiete auch nur den kleinsten Ausschnitt zu geben, müssen wir uns hier versagen und können nur die Ausführungen des Verfassers in Ubbelohdes Handbuch der Fette und Oele,

III. Bd., 2. Teil, verweisen. Lediglich im Zusammenhang mit der Theorie der Spaltung soll soweit von der Verseifung die Rede sein, daß die Unterschiede zwischen diesen beiden Arten der Trennung der Fettsäure von dem mit ihr veresterten Alkohol hervorgehoben werden.

b) Ester der Fettsäuren.

1. Veresterung von Fettsäuren.

Mit der Synthese der Glyzeride aus ihren Komponenten oder deren Derivaten — sei es der Mono-, Di- oder Triglyzeride und zwar sowohl derjenigen einer einzigen Fettsäure als auch der gemischtsäurigen, sei es der durch Umesterungen entstehenden — brauchen wir uns hier nicht zu beschäftigen, zumal diese Synthesen bisher eine praktische Bedeutung nicht erlangt haben; im Gegenteil ist für uns gerade die Zerlegung der Ester in ihre Komponenten wichtig. Da wir dort sehen werden, daß dieser Vorgang nach dem Massenwirkungsgesetz mit einer bestimmten, von den äußeren Bedingungen abhängigen Zusammensetzung endet, wobei das Gleichgewicht stark nach der Seite der Zersetzung verschoben ist, ergibt sich, daß die Synthese im allgemeinen nur bis zu einem bestimmten nicht allzu hohen Grade aus den Komponenten erfolgen kann. Grundsätzlich muß aber jede Möglichkeit der Zerlegung (Spaltung) auch eine solche der Synthese einschließen.

2. Theorie der Spaltung und Verseifung der Fettsäureester.

Der in der Praxis als Spaltung (Verseifung) bezeichnete Vorgang ist chemisch gesprochen eine Hydrolyse der Fettsäureester, für den selbstverständlich die gleichen Gesetze gelten müssen, wie für irgend eine andere Hydrolyse; nur ist zu bedenken, daß man es hier mit der Hydrolyse von Estern eines dreiwertigen Alkohols, des Glyzerins, zu tun hat, so daß die Hydrolyse nach zwei grundsätzlich verschiedenen Reaktionen verlaufen kann, je nachdem ob bei allen drei Estergruppen des Glyzerids gleichzeitig oder stufenweise die Hydrolyse erfolgt. Ferner werden wir, entsprechend der im praktischen Teil vorgenommenen Einteilung zu betrachten haben:

α) die Hydrolyse durch reines Wasser,
β) die Hydrolyse durch Wasser in Gegenwart katalytisch wirkender, spaltungsfördernder Mittel,
γ) die Hydrolyse durch anorganische Säuren,
δ) die Hydrolyse durch aromatische Sulfosäuren (Reaktive),
ε) die Hydrolyse durch Enzyme (Fermente),
ζ) die Verseifung mit Alkalien.

Was die Klärung der Frage anlangt, ob die Hydrolyse gleichzeitig an allen Estergruppen — tetramolekular — oder stufenweise — di- bzw. trimolekular — erfolgt, kann auf die sehr umfangreichen Untersuchungen über diesen Gegenstand nicht im einzelnen eingegangen werden, zumal noch unterschieden werden müßte zwischen der (nur bei der Analyse eventuell vorkommenden) Hydrolyse in homogener und der uns hauptsächlich interessierenden Hydrolyse in heterogener Phase. In homogener Lösung kann der Beweis für den stufenweisen Fortgang der Reaktion als erbracht angesehen werden.

Die wichtigsten Anhaltspunkte dafür, daß auch bei den Hydrolysenvorgängen in heterogener Phase — abgesehen von der Verseifung — die Spaltung stufenweise erfolgt, verdankt man den analytischen Untersuchungen Kellners, der den Glyzeringehalt von nach den verschiedenen Methoden teilweise gespaltenen Fetten ermittelte und ihn berechnete unter Voraussetzung eines tetramolekularen Vorgangs. Nur bei der Alkaliverseifung stimmten die so berechneten mit den gefundenen Werten überein, während sonst die ermittelten Glyzerinprozente stets höher waren als die berechneten. Die Fig. 110 zeigt die Verhältnisse deutlich.

Außer anderen Forschern, wie Grün, K. H. Bauer usw. konnte auch J. P. Treub[1]) auf ganz anderem Wege die Resultate Kellners bestätigen und erklärlich machen. Er ging von Oberflächenspannungsmessungen nach der Tropfenzahlmethode aus, zeigte zuerst das gleichartige Verhalten isolierter (reiner) Triglyzeride und technischer Fette und untersuchte dann das Verhalten der Laurinsäure, des Mono-, Di- und Trilaurins sowie Mischungen derselben gegenüber verschiedenen wässerigen Lösungen hinsichtlich ihrer Oberflächenspannung. Als Hauptergebnis sei erwähnt, daß die Oberflächenspannungen von Tri- und Dilaurin in Berührung mit neutralem oder sauerem Wasser wenig verschieden, die des Monolaurins aber bedeutend kleiner ist; demnach wird dieses bei der saueren Spaltung mit einer größeren Geschwindigkeit an der Phasengrenzfläche weitergespalten als es gebildet wird, und daher unter den Spaltungsprodukten nicht auffindbar sein; in Berührung mit einer Seifenlösung sind aber sowohl die Oberflächenspannungen des Di- als auch des Monolaurins kleiner als die des Trilaurins, daher werden sie beide an der Berührungsfläche rascher verseift als gebildet, weshalb sie auch von Kellner bei der alkalischen Verseifung nicht gefunden werden konnten. Es gelang Treub sogar mathematische Beziehungen zwischen den relativen Konzentrationen des Triglyzerids des Glyzerins und der Fettsäuren und zwei charakteristischen Konstanten zu finden und deren Werte für die von Kellner betrachteten Fälle anzugeben.

Zu gleichen Resultaten führt auch die theoretische Betrachtung der Erscheinungen mit Hilfe der Reaktionskinetik, wie sie in exakter Weise wenigstens für die niederen Fettsäuren von Weg-

[1]) Treub, Journ. chim. phys. 1918, 107 ff.

scheider durchgeführt wurde.[1]) Danach lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten bei der Spaltung durch Wasserstoffionen nach dem Typus der monomolekularen Reaktionen berechnen, die bei der alkalischen Verseifung (Hydroxylionenkatalyse) nach dem Typus der dimolekularen. Wir werden auf diese Dinge noch bei der Besprechung der einzelnen Spaltungsmethoden zurückkommen.

Alle diese Gesetze, die sich aus der kinetischen Theorie der Molekularstöße ableiten, werden exakt — abgesehen von dem praktisch nicht vorkommenden Gaszustand — natürlich nur in homo-

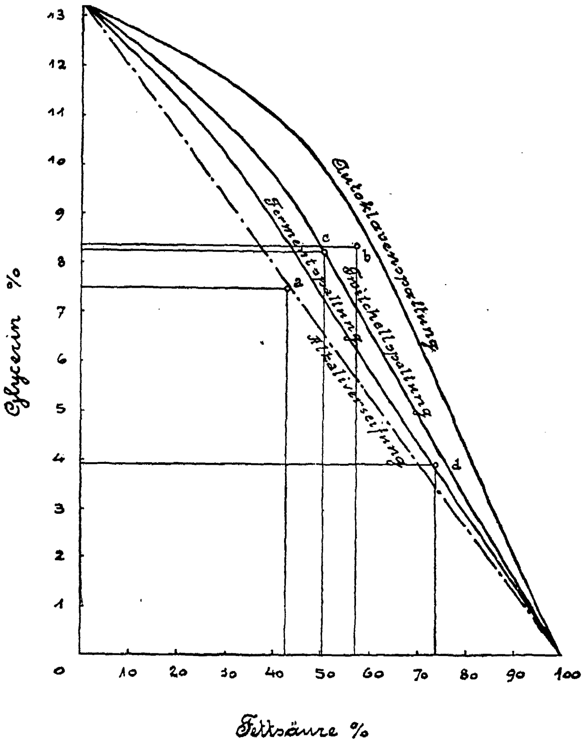


Fig. 110. Glyceringehalt und stufenweise Spaltung nach Kellner.

gener und zwar verdünnter Lösung Geltung haben; bei einer heterogenen wird die Zahl der Zusammenstöße, welche die Reaktionen auslösen, geringer sein, daher auch kleinere Reaktionsgeschwindigkeiten resultieren, als es die Theorie verlangen würde. Je feiner dispers aber die Komponenten verteilt sind, um so mehr wächst die Wahrscheinlichkeit für die entsprechenden Molekülzusammenstöße;

[1]) Vgl. hierzu insbesondere den Artikel Meyer in Ubbelohdes Handbuch, III. Band.

daraus ergibt sich die befördernde Spaltwirkung einer guten, innigen Emulsion. Die Diffusionskonstanten der hier in Betracht kommenden Stoffe sind viel zu klein, als daß durch Diffusion in meßbarer Zeit Reaktionen herbeigeführt werden könnten.

Bei chemischen Reaktionen, welche sich lediglich an der Grenzfläche zweier Phasen abspielen, handelt es sich aber in erster Linie um Diffusionsvorgänge, welche daher das Tempo des Reaktionsvorganges diktieren; deswegen läßt sich aus seiner Beobachtung auch nichts über die Ordnung der Reaktion schließen. Stellt sich also an der Trennungsschicht zwischen zwei Phasen das Gleichgewicht mit einer gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit praktisch unendlich großen Geschwindigkeit ein, so wird starkes Rühren die Reaktion beschleunigen und zwar abgesehen von einer eventuellen Grenzflächenvergrößerung schon infolge der Unterstützung des Diffusionsvorgangs. Superponiert sich aber über die Diffusion ein an sich — auch in homogener Phase — langsam verlaufender Prozeß, so wird der Einfluß des Rührens geringer und verschwindet ganz, soweit nicht durch das Rühren Oberflächenvergrößerung erzielt wird oder dauernd erhalten werden muß. Nun zeigt sich aber auch bekanntlich eine langsame Spaltung (Verseifung) solcher Ester, welche im Wasser molekular dispers sind (beispielsweise Aethylazetat), so daß diese Ueberlegungen eine Erklärung für die S. 89 angeführte im ersten Augenblick etwas überraschende Tatsache geben, weshalb das Durchrühren mit Dampf bei der Autoklavenspaltung für den Endeffekt bedeutungslos ist.

Wenn im folgenden die Theorie an den in der Literatur vorfindlichen Zahlenwerten geprüft wird, welche größtenteils von Betriebsuntersuchungen herstammen, so liegt dies daran, daß keine anderen, laboratoriumsmäßig erhaltenen und einwandfreien Untersuchungen vorliegen; es sei in dieser Hinsicht auf das an früherer Stelle über die Unzuverlässigkeit von Betriebsresultaten Gesagte hingewiesen.

a) Hydrolyse durch reines Wasser.

Die Hydrolyse durch reines Wasser wird durch die Wasserstoffionen desselben hervorgerufen und ist daher wenigstens in erster Annäherung der Wasserstoffionenkonzentration proportional; da diese mit der Temperatur sehr stark ansteigt, ist zu erwarten, daß die Wasserspaltung bei höheren Temperaturen nicht nur rascher, sondern auch vollständiger verläuft, als bei niedrigeren. Die Beweise hierfür sind bereits in den verschiedenen, im praktischen Teil abgedruckten Tabellen (z. B. Tabelle 5, 6 und 8) erbracht.

Die Resultate der Tabelle 5 seien wegen ihrer Wichtigkeit hier in graphischer Darstellung wiedergegeben (Fig. 508).

Bedeutet k die Geschwindigkeitskonstante der Spaltung, t die Zeit (bei den folgenden Rechnungen in Stunden), A die ursprüng-

liche Konzentration (Molenbruch) des Fettes und x diejenige zurzeit t, so ist

$$k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{A}{A - x}$$

für eine monomolekulare Reaktion, wobei log den natürlichen Logarithmus bedeutet.[1]

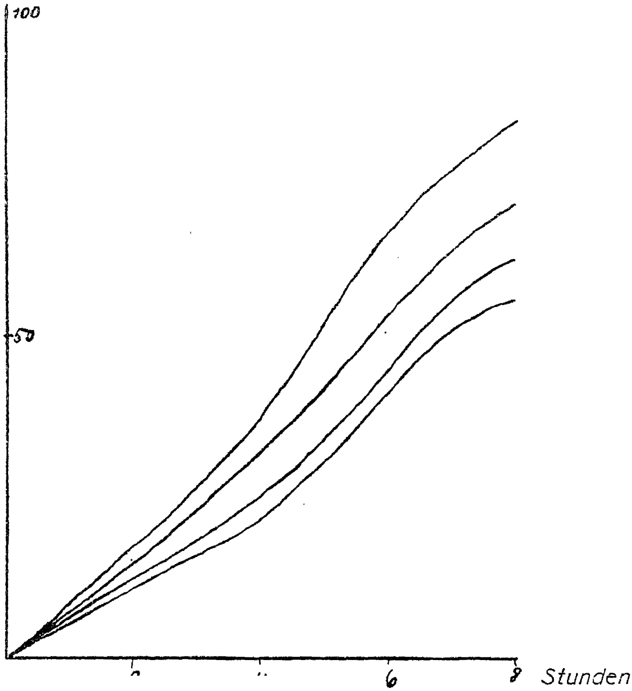


Fig. 111. Zeitlicher Verlauf der reinen Wasserspaltung bei verschiedenem Druck.

Rechnet man z. B. für Kerntalg die Klimontschen laboratoriumsmäßigen Versuchsresultate (vgl. S. 71) bei 7 und 15 at (165 bzw. 200° C) durch, so findet man für k folgende Werte:

	bei 165°				bei 200°		
nach	2	4	6	8	2	4	6 Stunden
k = 0,0	416	467	614	616	0,168	0.167	0,208

[1]) Bei unvollständig verlaufenden Prozessen ist an Stelle von A die dem Engleichgewicht entsprechende kleinere Konzentration A′ zu setzen; k ist im folgenden stets auf die Stunde als Zeiteinheit bezogen. Ueber die Anwendbarkeit der monomolekularen Reaktionsformel auf heterogene Systeme vgl. Nernst, l. c. S. 658; in der Konstanten k stecken daher auch Oberflächengrößen, weshalb die im folgenden angegebenen für die verschiedenen Spaltungsarten errechneten Werte schon aus diesem Grunde untereinander nicht direkt vergleichbar sind.

Die Werte sind also nicht völlig konstant, sondern zeigen sogar, besonders bei der niedrigeren Temperatur, einen ausgesprochenen Gang. Dies läßt sich in folgender Weise erklären: Die Spaltung findet nicht allein durch die Ionen des Wassers, sondern auch durch die der entstandenen Fettsäure statt, die bei diesen Temperaturen schon ganz erheblich dissoziiert ist (vgl. S. 315). Der Vorgang ist also ein autokatalytischer; zum gleichen Resultat führt die Betrachtung der Kurven in Fig. 111, welche deutlich in ihrem Anfange einen S-förmigen Verlauf zeigen, der, wenn auch nicht immer, so doch häufig auf einen autokatalytischen Verlauf schließen läßt.[1])

Weiter zeigt die Vergrößerung der Konstanten bei 200° auf etwa den vierfachen Wert von jener bei 165°, daß in diesem Bereich die Spaltungsgeschwindigkeit mit erhöhter Temperatur rasch ansteigen muß.

Bekanntlich ist nach dem Le Chatelierschen Prinzip des kleinsten Zwanges, das wir übrigens bereits oben (S. 298) implizite zur Vorhersage des Temperatureinflusses bei der Spaltung verwendet haben, nur dann eine Beeinflussung der Geschwindigkeit einer Reaktion durch Druck zu erwarten, wenn es sich um Systeme mit erheblich veränderlichem Volumen, hauptsächlich also um Gase handelt. Daher wird bei der Spaltung der Druck an sich völlig gleichgültig sein und spielt (vgl. S. 62) nur die Rolle des Hilfsmittels, um im geschlossenen Gefäß die Temperatur auf die gewünschte Höhe zu bringen, die im offenen unter Atmosphärendruck stehenden Behälter ja nicht über 100° hinausginge.

β) Hydrolyse durch Wasser in Gegenwart spaltungsfördernder Mittel.

Die Hydrolyse, die durch reines Wasser erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen in einem für die Praxis brauchbaren Tempo und bis zur geeigneten Spalthöhe abläuft, kann wie so viele andere chemische Vorgänge durch Katalysatoren beschleunigt werden. Als solche werden sowohl die Wasserstoff- wie auch die Hydroxylionen in Betracht kommen, so daß wir zu unterscheiden haben werden zwischen saueren und basischen Katalysatoren.

Bei den ersteren, auf die wir bei der Behandlung der Säurespaltung genauer eingehen, kann dann natürlich nicht mehr von einem autokatalytischen Vorgang die Rede sein, weil erstens die durch Dissoziation der Fettsäuren entstehenden Wasserstoffionen gegenüber jenen der zugesetzten mineralischen Säuren verschwinden und außerdem auch noch eben wegen des Vorhandenseins der gleichen Ionen die Dissoziation zurückgedrängt wird. Daher sind auch die Kurven, welche die Abhängigkeit der Spalthöhe von der Zeit zeigen, von

[1]) Der s-förmige Verlauf muß natürlich nicht immer für Autokatalyse charakteristisch sein. Eine Reihe kurvenmäßig so verlaufender Vorgänge (z. B. Diffusion, Quellung, Lichtabsorption usw.) haben mit Autokatalyse nicht das geringste zu tun.

einem ganz anderen Aussehen, als die bei der reinen Wasserhydrolyse; sie sind parabelartig (vgl. Fig. 112).

Die in der Praxis hauptsächlich durchgeführte „Autoklavenspaltung mit basischen Spaltmitteln“ erweist sich prinzipiell von der gleichen Art, nur ist sie wegen der stärkeren Wirkung des Hydroxylions der reinen Wasserspaltung (Wasserstoffionen-katalyse) überlegen. Wenn auch die Geschwindigkeiten nicht, wie beispielsweise bei der Aethylazetatverseifung, mehrtausendfach größer sind, wenn alkalisch als wenn sauer gespalten wird, so werden doch die weiter unten ausgerechneten Geschwindigkeitskonstanten auch bei der Fettsäurespaltung die Ueberlegenheit der Hydroylionenverseifung erweisen.

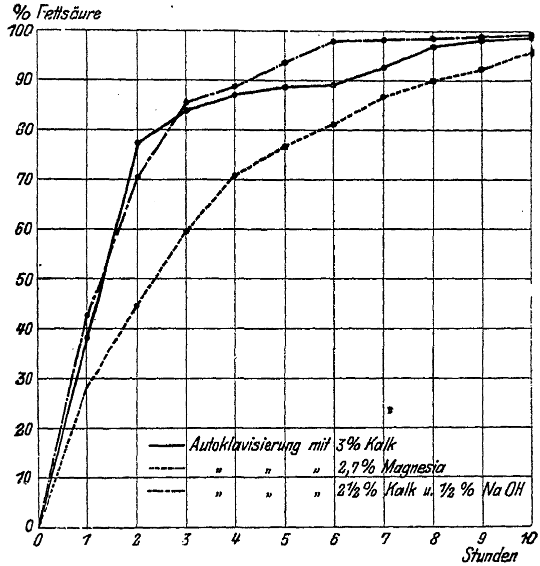


Fig. 112. Zeitlicher Verlauf der Autoklavenspaltung.

Zunächst seien, wieder nach der monomolekularen Reaktionsformel, die Geschwindigkeitskoeffizienten bei der Autoklavenverseifung mit und ohne Spaltmittel nach den S. 101 angeführten, betriebsmäßig erhaltenen Versuchsresultaten von Kellner ausgerechnet. Sie sind zwar mit den anderen Werten nicht direkt vergleichbar, weil sie sich nicht auf dasselbe Fettmaterial und die gleiche Temperatur beziehen, gestatten aber doch eine Reihe von Schlüssen zu ziehen.

Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten bei der Autoklavenspaltung mit 0,6% ZnO und ohne Spaltmittel bei 6 at (entspr. ca. 160° C); Rohmaterial: Palmkernöl

ohne Spaltmittel:	nach	1	2	3					8^h	Durchschnitt
k =	0,0	212	313	306	320	327	324	315	304	0,0315
mit 0,6 % ZnO k =	0,	640	801	694	598	540	465	431	413	0,540

Die Konstanz der Werte, besonders in der ersten Reihe, ist bemerkenswert, aber auch hier ist (bei der reinen Wasserspaltung) die anfängliche Autokatalyse noch merklich; ferner sieht man das oben Angedeutete: die Geschwindigkeitskonstante ist beim basischen Spaltmittel fast zwanzigmal so groß wie bei der reinen Wasserspaltung.

Weiter seien noch die aus dem Betrieb stammenden Angaben von Hefter (vgl. S. 102) über die Talgspaltung mit Kalk und Magnesia bei 10 at (etwa 180° C) herangezogen. Hier ergibt sich

		nach	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
bei 3 % Kalk	k =	0,	486	743	608	519	434	372	380	461	440	426
„ 2,7% MgO	k =	0,	316	296	302	306	362	277	287	286	282	317

Die Konstanz ist in der zweiten Zeile wieder sehr gut, in der ersten minder; die Durchschnittswerte für die Spaltung mit Kalk bzw. MgO sind k = 0,458 bzw. 0,303. Es zeigt sich also das Zink trotz der niedrigeren Arbeitstemperatur und des geringeren Zusatzes dem Kalk und der Magnesia überlegen. Noch viel stärker wird naturgemäß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei der Anwendung der stark dissoziierten Alkalizalze erhöht.

Man darf aber nicht vergessen, daß die den technischen Arbeitsgängen entnommenen Resultate nicht die Genauigkeit einer wissenschaftlichen Untersuchung haben können, zumal schon die Probenahme Schwierigkeiten unterliegt und wohl meist nicht den wahren augenblicklichen Zustand wiedergeben wird. Immerhin können aber die von der Theorie geforderten Erscheinungen durch die oben angeführten und ausgerechneten Werte als tatsächlich bestehend angenommen werden.

Bei dieser Gelegenheit sei auch noch einiges über die Reaktionsstatik gesagt. Jeder Spaltungsvorgang ist ein unvollständig verlaufender Prozeß, der in einem dynamischen Gleichgewichtszustand endet, in welchem ebenso viele Mole in jedem Augenblicke gespalten werden, als sich in der gleichen Zeit wieder verestern. Ist die Geschwindigkeitskonstante der Spaltung = k, die der Veresterung = k', so herrscht dynamisches (statistisches nicht statisches!) Gleichgewicht, wenn der Quotient $\frac{k}{k'} = K$, eine abgesehen von dem Material im allgemeinen von der Temperatur abhängige (von der Konzentration jedoch unabhängige) Konstante ist, die man als Gleichgewichtskonstante bezeichnet. Die Kenntnis dieser Konstanten erlaubt die Voraussage zu machen, bei welcher Konzentration der Komponenten der Spaltungsverlauf zum Stillstand kommt. Nach dem Massenwirkungsgesetz ist diese Konstante, wenn m Moleküle eines Stoffes A mit n-Molekülen B sich unvollständig zu p-Molekülen des Stoffes D und q-Molekülen E umsetzen, gegeben durch:

$$K = \frac{A^m \cdot B^n}{D^p \cdot E^q}$$

wenn A, B, D und E zugleich die Konzentrationen (am einfachsten den Molenbruch) der vier Stoffe bezeichnen; und zwar gilt diese

Beziehung ganz gleichgültig, auf welchem Wege das Gleichgewicht erreicht wurde, insbesondere also ob der Vorgang ein multimolekularer ist oder etwa stufenweise mono- oder dimolekular vor sich geht.

Nimmt man nun an, daß bei den in der Technik eingehaltenen Bedingungen der Autoklavenspaltung bei einer bestimmten Temperatur bei einem Gewichtsverhältnis von Fett zu Wasser wie 2 : 1 eine Spaltung bis etwa 98% erfolgt, so läßt sich unter der Annahme, daß es sich um ein Fett vom durchschnittlichen Molekulargewicht des Talges handelt (M = 878), die Konstante K zu rund 7,5 berechnen. Daraus kann man aber wieder die nachstehenden Höchstspaltungsgrade bei sonst gleichen Versuchsbedingungen (gleiches Fett, gleiche Temperatur, gleicher Spaltungsvorgang) und nur geänderter Wassermenge berechnen:

Verhältnis von Fettsäure zu Wasser:	1:1	2:1	4:1	8:1	Aequivalentverhältnis ca. 16,3:1
Höchstspaltungsgrad:	99,8%	98%	87%	60%	48%

Diese ausgerechneten Zahlenwerte, für die anscheinend keine experimentellen Daten zur Prüfung vorliegen, sind natürlich nur annähernde, zumal sie unter Voraussetzungen berechnet wurden, die nicht exakt zutreffen werden.

Die geniale Weiterbildung der Thermodynamik durch Nernst gestattet aber noch mehr zu berechnen; während wir bisher den Reaktionsvorgang isotherm betrachteten, können wir nunmehr diese Beschränkung fallen lassen und die von Nernst als Reaktionsisochore bezeichnete Gleichung[1]) verwenden:

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{U}{R \cdot T^2}$$

worin K die Gleichgewichtskonstante, R die Gaskonstante (rund 2 cal), T die absolute Temperatur, bei der die Reaktion vor sich gehen soll, und U deren Wärmetönung ist; rechnet man mit gewöhnlichen Logarithmen, so werden für zwei Vorgänge, die mit Ausnahme der verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 unter sonst gleichen Bedingungen stattfinden, die bezüglichen Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 in folgender Weise zusammenhängen:

$$\log K_2 - \log K_1 = \frac{U \cdot (T_2 - T_1)}{4{,}571 \cdot T_1 \cdot T_2}$$

Auf S. 297 finden wir aus der Tabelle die Wärmetönung der Esterbildung des Trimyristins rund 9 kg/cal; aus den Tabellen des Chemikerkalenders für höhere Fettsäuren rund 23 kg/cal; nehmen wir daher die Wärmetönung für die Spaltung in erster Annäherung mit 23 000 cal, jedoch dann natürlich negativ an, so würde beispielsweise für denselben Spaltvorgang, für den wir bei 200° (473 abs.) die Konstante K bei einer Spaltung bis 98% zu 7,5 fanden, bei 225° C die Konstante sich zu rund 2,4 ergeben, was bedeuten würde, daß

[1]) Vgl. Nernst, Theor. Chem., 10. Aufl., S. 724.

bei dieser Temperatur die Spaltung bis zur maximalen Höhe von 99,6% getrieben werden könnte, bei 165° (438 abs.) ergäbe sich bei einer Konstanten 53 eine Spalthöhe von rund 90%.

Leider sind alle betriebsmäßigen Ergebnisse, soweit sie bisher vorliegen, nicht geeignet, diese Rechnungen quantitativ zu überprüfen; daß sie qualitativ stimmen, sieht der Praktiker sofort; es müßten einwandfreie Untersuchungen über Spalthöhen mit gut definiertem, gleichbleibendem Material, genau bekannten reagierenden Mengen (auch Wasser!), genau eingehaltener Temperatur und sonstigen Betriebsbedingungen ausgeführt werden; dann müßte in Serien einmal die Temperatur, das andermal die Wassermenge variiert und sowohl von Zeit zu Zeit die umgesetzten Estermengen, als auch schließlich nach sehr langer Zeit die maximale Umsetzung beobachtet werden.

γ) Hydrolyse durch anorganische Säuren.

Da in diesem Falle die Hydrolyse durch die Wasserstoffionen erfolgt, ist die chemische Natur der Säure, sofern es sich um stark dissoziierte handelt, gleichgültig und es werden für die Wahl der einen oder anderen nur praktische Gründe, die bereits im technischen Teil angeführt wurden, maßgebend sein. Allerdings muß man bedenken, daß mit Temperatursteigerung die Dissoziation wächst, man wird daher schon aus diesem Grunde die weniger flüchtige Schwefelsäure vorziehen, obwohl sie bei Zimmertemperatur von den Mineralsäuren keineswegs die stärkste, d. h. am höchsten dissoziierte ist.

Aus dieser Ueberlegung ergibt sich auch wenigstens qualitativ die Richtigkeit der S. 61 in Tabelle 4 angeführten Untersuchungen von Lewkowitsch, wonach der Spaltvorgang bei der Säurespaltung mit Anwendung niedrigprozentiger Schwefelsäure bald stark absinkt. Aus den Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch läßt sich berechnen, daß die von Lewkowitsch verwendeten Konzentrationen der Schwefelsäure bei der angegebenen Temperatur (120° C) sich in ihren Wasserstoffkonzentrationen (in einem willkürlichen Maße) etwa verhalten wie 13 : 11,6 : 9,4 : 2,4 : 1,6, was qualitativ in guter Uebereinstimmung mit den erzielten Spaltergebnissen steht.

Die gleichen Untersuchungsergebnisse, und zwar die mit 98-prozentiger Schwefelsäure, seien wieder zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten herangezogen.

Es ergibt sich nach:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12^h
k = 0,	597	594	626	561	585	649	556	534	561	427	459	569

im Mittel k = 0,583 bei einer mit Ausnahme von durch Versuchsfehler bedingten Abweichungen schönen Konstanz. Die bei den niedrigeren Prozentgehalten sich ergebenden Werte sind allerdings weniger konstant. Es mag dabei mitspielen, daß die konzentriertere

Schwefelsäure eine bessere Emulsion ergibt und da der Spaltungsvorgang in der heterogenen Phase jedenfalls durch die Oberflächenerscheinungen beeinflußt wird, ist auch die bessere und gleichmäßigere Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure erklärlich.

Da die Eigendissoziation der Fettsäuren nicht in Betracht kommt, ist auch hier der Verlauf der Spaltung graphisch dargestellt ein parabelähnlicher ohne Andeutung von Autokatalyse. Bezüglich der besonderen chemischen Einwirkung bei der Säurespaltung und Nachazidifikation, welche die konzentrierte Schwefelsäure auf die ungesättigten Fettsäuren, vor allem auf die Oelsäure, ausübt, sei auf die S. 281 hingewiesen.

δ) Hydrolyse durch aromatische Sulfosäuren (Reaktivspaltung).

Noch mehr als bisher werden Oberflächenerscheinungen bei der Reaktivspaltung, die ihrem chemischen Mechanismus nach mit der Säurespaltung identisch ist, eine Rolle spielen. An und für sich ist bereits die Dissoziation der aromatischen Sulfosäuren eine beträchtliche und reicht an die der starken Mineralsäuren heran; dazu kommt, daß sie sowohl wasser- wie öllöslich sind und demnach nach der Langmuir-Harkinsschen Theorie auch hervorragende Emulgierungswirkung besitzen. Dagegen kann eine Sulfonierung der ungesättigten Fettsäuren zu Oxystearinschwefelsäure, wie dies von einigen angenommen wird, nicht in merklicher Weise in Betracht kommen, da hier von vornherein so viel Wasser bei Siedetemperatur zugegen ist, daß auch eine intermediäre Bildung dieser Säuren mit nachherigem Zerfall in Oxystearinsäure und Schwefelsäure nach dem Massenwirkungsgesetz nicht anzunehmen ist.

Die Wichtigkeit des Kochens auf zwei Wässern, wenn man zu entsprechend höheren Spaltungsgraden gelangen will, ergibt sich aus der S. 332 angestellten Ueberlegung und der aus dem Massenwirkungsgesetz sich ergebenden Tatsache, daß eine Reaktion um so weiter fortschreiten muß, je mehr man eines der Reaktionsprodukte — hier das Glyzerin — aus der Reaktion entfernt.

Ein Spalter wird daher um so geeigneter sein, in je höherem Maße er die beiden Eigenschaften: Dissoziation und Emulsionsfähigkeit besitzt, ferner aber auch je beständiger er gegenüber Temperaturerhöhung (Kochen) ist. Dazu kommt noch die Forderung, möglichst keine Eigenfarbe und Eigengeruch zu haben. Auf die diesbezüglichen Verhältnisse bei den in der Praxis üblichen Reaktiven ist an anderer Stelle aufmerksam gemacht worden.

Bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten muß bedacht werden, daß die in der Literatur vorhandenen Angaben meist nicht miteinander vergleichbar sind, weil mit verschiedenen Rohmaterialien, verschiedener Vorbehandlung (Reinigung) derselben und verschiedenen Spaltern gearbeitet wurde, denen veränderliche

Mengen von Schwefelsäure zur Steigerung des Spalteffekts zugesetzt wurden. Die Zahlenwerte haben somit nur bedingten Wert, lassen aber doch eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten erkennen.

Zuerst seien die Werte von Hajek[1]) über das Fortschreiten der Spaltung von Talg mit Twitchellreaktiv angezogen.

nach	3	6	9	12	15	18	21	24	36	48ʰ	Durchschnitt
% Spalthöhe	26	51	66	77	80	82,9	83,5	85,0	90,0	95,6	
k = 0,	103	122	124	128	113	104	091	084	070	078	0.102

Die Konstanz der k-Werte ist annehmbar. Die Gleichgewichtskonstante K hat für die Reaktivspaltung annähernd den gleichen Wert wie für die Wasserspaltung, so daß in erster Näherung die S. 333 angegebenen Zahlen für die bei verschiedenen Wassermengen erreichbaren Spalthöhen auch hier Geltung haben werden.

Um auch rechnerisch den Einfluß der zugesetzten Spaltermenge zu zeigen, seien die Versuche von Schrauth[2]) mit dem Idrapidspalter an Talg bei angeblicher Abwesenheit von Schwefelsäure mit 0,5 und 1 Prozent Spaltermenge angeführt.

nach			4	8	10	16	24ʰ	Durchschnitt
bei 0,5% Spalter	Spalthöhe in %		51,9	75,2	—	89,1	97	
	k =	0,	131	182	—	150	191	0,163
bei 1 % Spalter	Spalthöhe in %		64,1	—	92,1	96,7	—	
	k =	0,	265	—	281	270	—	0,272

Die Konstanz, besonders bei der Anwendung der größeren Spaltermenge, ist gut; die Wirkung der doppelten Menge ist annähernd auch die einer Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit; daß dies aber natürlich nicht völlig exakt zutrifft, ist durch offenbar noch nicht völlig geklärte Begleitumstände bedingt.

Gelbke[3]) weist allerdings nach, daß der Schrauthsche Spalter nicht frei von Schwefelsäure war, und erhält bei Wiederholung der Versuche mit einem eigens gereinigten Spalter bei Palmkernöl und unter Anwendung von 1% des gereinigten Spaltmittels die nachstehenden Werte, mit deren Hilfe sich ganz andere Geschwindigkeitskonstanten ergeben:

Zusatz 1% gereinigter Idrapidspalter

nach		12	24	36	48	60ʰ	Durchschnitt
Spalthöhe in %		37,9	63.6	76.9	85	87	—
k =	0,0	455	511	534	603	566	0,0534

Das ständige, wenn auch schwache Steigen der k-Werte bei sonst ganz guter Konstanz zeigt, wie es bei einem von Anfang an säurefreiem Katalysator zu erwarten ist, eine schwache autokatalytische Wirkung durch die abgespaltene Fettsäure an; die Resultate von Gelbke gewinnen weiter an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, daß tatsächlich die Affinitätskonstante der Schwefelsäure annähernd fünf- bis zehnmal so groß ist, als die der aromatischen

[1]) Vgl. Hajek, Seifensiederzeitung 1910, 1037.
[2]) Seifensiederzeitung 1925, 325.
[3]) ibid. 1925, 495.

Sulfosäuren (Benzol-, Naphtalin-, Toluolsulfosäure), deren Affinitätskonstanten alle in derselben Größenordnung liegen. Danach war zu erwarten, daß ihre katalytische Wirkung auch wirklich, wie ein Vergleich der entsprechenden Schrauthschen und Gelbkeschen Zahlen zeigt, im gleichen Verhältnisse zueinander stehen. Es ist aber zu erwägen, daß durch die „Reinigung" des Spalters möglicherweise wirksame Molekülgruppen zerstört wurden, daß ferner die Resultate bei Talg und Kernöl nicht ganz vergleichbar sind. Es sei aber auch bemerkt, daß die hier zur Diskussion stehenden Resultate im Interesse zweier in wirtschaftlichem Wettbewerb stehender Parteien erhalten wurden.

ε) Hydrolyse durch Enzyme (Fermente).

Bei der enzymatischen Spaltung kommen im wesentlichen die gleichen Bedingungen, wie bei den sonstigen katalytischen Spaltungen in Betracht; es sind dies neben der emulsionsfördernden Wirkung des Ferments seine katalytische Wirkung, zu der aber offenbar noch die der zugesetzten Säuremenge und der entstehenden Fettsäure kommt. Daß dabei auch noch intermediäre, rasch zerfallende Verbindungen entstehen, ist zwar behauptet, aber bisher nicht erwiesen worden.

Danach werden wir vom zeitlichen Verlauf erwarten müssen, daß er infolge der gegenüber den Säureionen jedenfalls geringeren Spaltwirkung des eigentlichen Enzyms ein sehr deutlich autokatalytisches Gepräge besitzt; tatsächlich geht dies auch aus der graphischen Darstellung der von Connstein, Hoyer und Wartenberg[1]) stammenden Ergebnisse hervor, die in Fig. 113 wiedergegeben sind.

Die Versuche Hoyers über die Wirkung zugesetzter Säuremengen, welche aus der Fig. 114 erkannt werden kann, zeigen allerdings, daß die Dinge bei der enzymatischen Spaltung recht verwickelt liegen, denn die Spaltung schreitet nicht, wie im einfachen theoretischen Falle zu erwarten wäre, proportional oder wenigstens annähernd proportional der zugesetzten Säuremenge fort; im Gegenteil ist zur Erreichung des optimalen Effektes eine bestimmte, ziemlich kleine Säuremenge erforderlich, die bei den stärker dissoziierenden Säuren angenähert die gleiche, bei den schwach dissoziierten Fettsäuren bedeutend größer ist. Zugleich tritt bei den ersteren bald ein rapider Abfall der Wirkung ein, während die letzteren auch in höheren Konzentrationen den Effekt zwar nicht erhöhen, aber auch nicht beeinträchtigen, so daß größere Schwankungen in der gewählten Zusatzmenge gestattet sind. Darum ist aber Hoyers Schluß noch nicht berechtigt, daß die Säuren während der Spaltung mit dem fermenthaltigen Samen in chemische Wechselwirkung treten.

Wegen der auch sonst bei Fermenten bekannten Temperaturempfindlichkeit unterscheidet sich die Fermentspaltung von

[1]) Chem. Ber. 35, 3990, 1902.

den anderen katalytischen Spaltvorgängen auch dadurch, daß sie ein Temperaturoptimum besitzt.

Eine besondere Stellung nimmt bei der enzymatischen Spaltung der sogenannte „A k t i v a t o r", meist Manganosulfat, insofern ein, als sich seine Wirkungsweise vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes kaum erklären läßt; es scheinen da ähnliche Verhältnisse

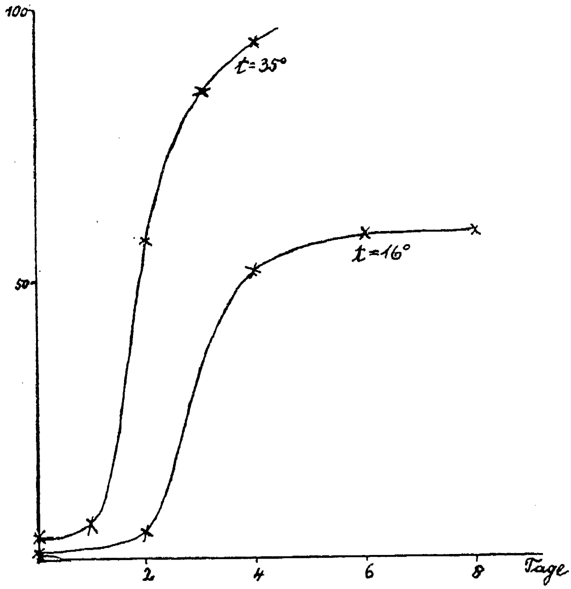


Fig. 113. Zeitlicher Verlauf
der fermentativen Spaltung nach Hoyer.

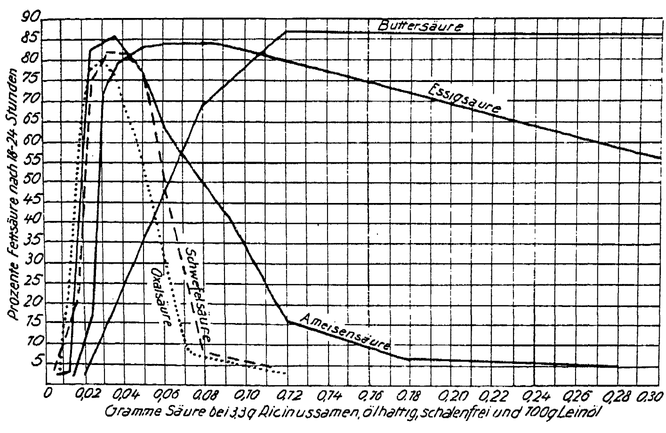


Fig. 114. Fermentative Spaltung bei Säurezusatz nach Hoyer.
(Nach Oppenheimer, Fermente, Bd. 4, Leipzig 1927.)

vorzuliegen, wie bei der alkalischen Verseifung von Estern, wo das Vorhandensein von Neutralsalzen — allerdings im entgegengesetzten Sinne hemmend — den Vorgang beeinflußt.[1])

Legen wir zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante bei der enzymatischen Spaltung die der Fig. 113 entnommenen Hoyerschen Messungsresultate zugrunde, so ergibt sich für die beiden angegebenen Temperaturen von 16 bzw. 35° C folgendes:

nach	1	2	3	4	6	8 Tagen
bei 16° k = 0,0	–	0136	—	195	247	240
bei 35° k = 0,0	0101	160	228	241	—	—

also, ebenso wie aus der Figur, der starke, anscheinend autokatalytisch beeinflußte Sprung der Geschwindigkeit, zugleich auch die vergleichsweise kleine Konstante, die erst gegen Schluß etwa die Größe erreicht, welche sie bei der reinen Wasserspaltung (allerdings bei wesentlich höheren Temperaturen) besitzt.

Wenn Fokin[2]) also die einfache Reaktionsformel der monomolekularen Reaktionen auch bei der enzymatischen Spaltung gültig findet, so kann dies nur offenbar daher rühren, daß er nicht mit einem von vornherein säurefreien Ferment gearbeitet haben dürfte.

Die Größe der Gleichgewichtskonstanten K würde sich aus den wenigen vorliegenden Messungen zu etwa 13 errechnen lassen, was für das Verhältnis von Fett zu Wasser = 2,5 : 1 die erreichbare Spalthöhe 89%, für das Verhältnis 3 : 1 die Spalthöhe 91,5% ergäbe, in guter Uebereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten scheinen hier den Molekulargewichten der zu spaltenden Glyzeride annähernd verkehrt proportional zu sein.

ζ) Die Verseifung mit Alkalien.

Die Theorie der alkalischen Verseifung überschreitet insofern die uns gezogenen Grenzen, als wir nur die Fabrikation der Fettsäuren, aber nicht deren Salze im Auge haben. Ueberdies sind die entsprechenden Theorien, insbesondere vom reaktionskinetischen Standpunkte, ausführlich in Ubbelohdes Handbuch Bd. III, 2. Teil, behandelt.

Hier wäre nur kurz die Zerlegung der Seifen in Fettsäuren zu besprechen; diese beruht aber auf dem einfachen Grundsatze, daß eine schwächere, d. h. weniger dissoziierte Säure aus ihren Salzen durch eine stärkere in Freiheit gesetzt wird.

An sich müssen allerdings schon die Seifen als Salze schwacher Säuren mit starken Basen in ihrer — eventuell auch nur kolloiden — Lösung in Wasser hydrolysiert sein in freie Säure und freie Lauge: aber einesteils ist diese Hydrolyse sehr gering, sie beträgt selbst bei starker Verdünnung nur Bruchteile von Prozenten, andererseits wäre

---

1) Vgl. z. B. Nernst, Theor. Chemie, 10. Aufl., S. 634.

2) Nach Hefter, Technologie, 3. Bd., S. 705.

die Erzwingung einer stärkeren Hydrolyse durch Fortschaffen des einen Reaktionsprodukts, etwa der freien Fettsäure durch Ausschütteln mit einem wasserunlöslichen Fettlösungsmittel, wegen der großen in Betracht kommenden Lösungsmittelmengen, aus denen die Fettsäure gewonnen werden müßte, zu umständlich und kostspielig, um praktisch angewendet werden zu können.

c) Verbindungen der Fettsäuren mit Kohlehydraten.

Vor einigen Jahren ist es gelungen, esterartige Verbindungen der höheren Fettsäuren mit Kohlehydraten dadurch rein herzustellen, daß man die Fettsäurechloride auf Lösungen der Kohlehydrate in Pyridin einwirken ließ. So wurden Glucoseverbindungen der höheren Fettsäuren bis zur Stearinsäure hergestellt, welche kristallinische, leicht rein zu erhaltene, unter 100° schmelzende Substanzen sind; ähnliche Eigenschaften besitzen auch die auf gleichem Wege dargestellten Derivate der Saccharosen. Mit Cellulosen wurden Diester (Distearat, Dilaurat) gewonnen, welche viel höhere Schmelzpunkte besitzen, und die sich meist nicht unzersetzt schmelzen lassen; in ihrem äußeren Ansehen sind sie der Zellulose ähnlich und zeigen die Faserstruktur des Materials, aus welchem sie entstanden sind. Merkwürdigerweise steigen die Schmelzpunkte mit abnehmendem Molekulargewicht der veresterten Fettsäure. Während diese Verbindungen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch denen für Zellulose, unlöslich sind, zeigen sie Löslichkeit in Fetten und Fettsäuren.

Verestert man nach dem gleichen Verfahren schwach abgebaute Zellulose (Hydrozellulose, in der die Bausteine — Glucosereste — freier beweglich sind), so haben die entstehenden Verbindungen abweichende Eigenschaften, z. B. Schmelzpunkte um 100°, allerdings gleichfalls steigend mit abnehmendem Molekulargewicht der Fettsäure, ferner sind sie auch in vielen Fettlösungsmitteln löslich.

Eine praktische Anwendung scheinen diese Verbindungen bisher nicht gefunden zu haben.

F e t t s ä u r e a m i d e, - a n i l i d e und - h y d r a z i d e haben gleichfalls keine technische Bedeutung, sondern werden gelegentlich zu präparativen Zwecken — Trennung einzelner Fettsäuren — hergestellt. Sie entstehen durch Umsetzung von Säurechloriden mit Ammoniak bzw. Aminen bzw. Hydrazinen; bezüglich ihrer wichtigsten Eigenschaften sei auf das Handbuch der Fette und Oele von U b b e l o h d e, 2. Auflage, Bd. I, Seite 49 ff., hingewiesen.

E. Die natürlichen Beimengungen der Fettsäuren (Unverseifbares).

Die in der Natur vorkommenden Fette und Wachse, daher auch die aus ihnen erhaltenen Fettsäuren, besitzen stets eine mehr oder weniger große Menge unverseifbarer Bestandteile, die in der Regel nur Bruchteile von Prozenten betragen, unter Umständen aber auch den größeren Teil des Fettes oder der Fettsäure ausmachen können. Diese Bestandteile, die oft für eine bestimmte Art des Rohmaterials charakteristisch sind, sind meist chemisch nicht völlig definiert. Zur Hauptsache können wir sie einteilen in Sterine, Alkohole und Kohlenwasserstoffe.

1. Sterine.

Je nach der Herkunft eines Fettes, ob pflanzlicher oder tierischer, enthält es Sterine von charakteristisch verschiedener Art, im ersteren Falle Phytosterine, im zweiten Zoosterine. Sie sind hochmolekulare, ungesättigte zyklische Alkohole, sollen aber wegen ihrer Bedeutung hier von den übrigen Alkoholen getrennt besprochen werden.

Die beiden Sterinarten sind so hochmolekular, daß sie unzersetzt überhaupt nicht destillieren können (vgl. Molkohäsion S. 296), sie werden sich daher nicht in den Destillatfettsäuren, sondern nur in Saponifikatfettsäuren finden, wodurch eine analytische Erkennungsmöglichkeit für diese beiden Arten von Fettsäuren gegeben ist. Von Bedeutung ist ferner ihre von Windaus gefundene Eigenschaft, mit Digitonin unlösliche Additionsverbindungen zu geben, mit deren Hilfe sie ausgeschieden und erkannt werden können; teilweise sind sie auch mit Fettsäuren verestert vorhanden, so daß zwischen freien und gebundenen Sterinen zu unterscheiden ist.

Tabelle[1]) 44 zeigt den Gehalt einiger pflanzlicher und tierischer Fette an gebundenen und freien Sterinen; man sieht, daß gebundenes Sterin hauptsächlich in pflanzlichen Fetten und in Tranen vorkommt. Daß die Sterine bei starken, besonders thermischen Angriffen durch Zersetzung und Veränderung leiden, ist bei ihrem komplizierten Bau nicht verwunderlich.

Auch dem Gesamtbetrag nach ist der Steringehalt der Fette kein erheblicher, nur bei Sesamöl und Lebertran übersteigt er ½ %, besonders groß ist er beim Wollfett.

Analytisch werden Zoosterine und Phytosterine durch den verschiedenen Schmelzpunkt ihrer Azetate — erstere schmelzen bei 125 bis 137°, letztere zwischen 114 und 115° — erkannt. Ferner sind die Zoosterine meist rechts-, die Phytosterine linksdrehend optisch aktiv.

Die wichtigsten Zoosterine sind: das in allen tierischen Fetten vorkommende Cholesterin und die beiden, hauptsächlich im

---

[1]) Nach Holde, Kohlenwasserstofföle und -fette, 6. Aufl., S. 489 und S. 754.

Tabelle 44.
Gehalt pflanzlicher und tierischer Fette an Sterin.

		Gesamtsterin %	Freies Sterin %	Gebundenes Sterin %
Palmin	pflanzliche Fette	0,08	0,06	0,02
Leinöl		0,42	0,20	0,22
Olivenöl		0,13	0,09	0,04
Rüböl		0.35	0,05	0,30
Mohnöl		0,25	0,23	0,02
Sesamöl		0,55	0,33	0,22
Erdnußöl		0,25	0,19	0,06
Baumwollsaatöl		0.31	0,20	0,11
Schweineschmalz	tierische Fette	0,07—0,12	0,07—0,12	—
Butter		0,07	0,07	—
Rindstalg		0,07	0,07	—
Hammeltalg		0,03	0,03	—
Gänsefett		0,04	0,04	—
Oleomargarine		0,11	0,10	0,01
Lebertran		0,52	0,27	0,25
Menschenfett		0,18	0,16	0,02
Wollfett		19—22	3—4	16—18

Wollfett vorhandenen Iso- und Oxycholesterin. Von den Phytosterinen sind zu nennen das Sitosterin, wahrscheinlich dem Cholesterin isomer, und das Ergosterin, welches besondere Bedeutung durch die Windaussche Entdeckung erhalten hat, daß es die Muttersubstanz des (antirachitischen) D-Vitamins ist, welches aus ihm bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte entsteht. Den relativ größten Gehalt an Ergosterin besitzt das Hefefett mit etwa 16 %.

2. Alkohole.

Die unverseifbaren Anteile der natürlichen Fette bestehen, soweit sie nicht Sterine sind, größtenteils aus höheren aliphatischen, gesättigten und ungesättigten Alkoholen, meist solchen, deren Konstitution noch nicht genügend erforscht ist. Der Anteil der Sterine am Unverseifbaren beträgt bei tierischen Fetten 8 bis 14, bei pflanzlichen 33 bis 55 %, der Rest des Unverseifbaren setzt sich, wie erwähnt, zum größten Teil aus den genannten Alkoholen zusammen. In sehr großen Mengen kommen die höheren Alkohole in den Wachsen vor, ferner in den Leberölen von Seetieren. Technische Bedeutung kommt ihnen nicht zu.

3. Kohlenwasserstoffe.

Das Vorkommen der Kohlenwasserstoffe in den natürlichen Fetten und den Saponifikatfettsäuren beschränkt sich auf ganz geringe Bruchteile von Promillen. Lediglich in den Leberölen gewisser Seetiere kann der Kohlenwasserstoffgehalt ganz

besonders hohe und für diese Oele charakteristische Werte annehmen, in Haifischleberölen 70 bis 90 %, hauptsächlich bestehend aus einem hochungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{50}$, dem Squalen.

Von ganz anderer Art sind die Kohlenwasserstoffe, welche sich in den Destillatfettsäuren finden, in die sie durch Zersetzung der Fettsäuren, vor allem aber der Neutralfette und eventuell des Unverseifbaren, bei der Destillation gelangen; unter Umständen können aber auch die im Rohfett bereits enthaltenen unverseifbaren Bestandteile im Vakuum unzersetzt ins Destillat gelangen, können aber nach dem oben Gesagten nur einen verschwindenden Bestandteil bilden.

Die durch Zersetzung entstandenen Kohlenwasserstoffe, die in ihrer Kohlenstoffatomzahl den Fettsäuren nahekommen, haben Siedepunkte, die nicht weit von jenen der Fettsäuren liegen; es ist daher nicht möglich, sie durch fraktionierte Destillation von den Fettsäuren zu trennen. Es ist daher praktisch nicht durchführbar, Destillatfettsäuren ohne Gehalt an Unverseifbarem zu erhalten, wenn einmal solche Zersetzungsprodukte anwesend sind. Das Bestreben bei der Destillation kann nur dahin gehen, durch möglichst vorsichtiges Arbeiten und schonende Methoden (niedrigsten Druck zur Erzielung niedrigster Destillationstemperaturen) eine Zersetzung, so weit dies tunlich ist, hintanzuhalten.

Bei manchen Fetten bzw. deren Fettsäuren finden sich auch — für die analytische Erkennung wichtige — unverseifbare Anteile in geringen Mengen, die sich durch besondere chemische Reaktionen auszeichnen, z. B. im Kottonöl (Halphenreaktion), im Sesamöl (Bauduin- bzw. Soltsienreaktion) usw.

SACHREGISTER

Kapitelüberschriften und Unterschriften unter Tabellen aus dem Inhaltsverzeichnis sind nicht als Stichworte in das Sachregister aufgenommen und mögen dort gesucht werden.

NAMENREGISTER

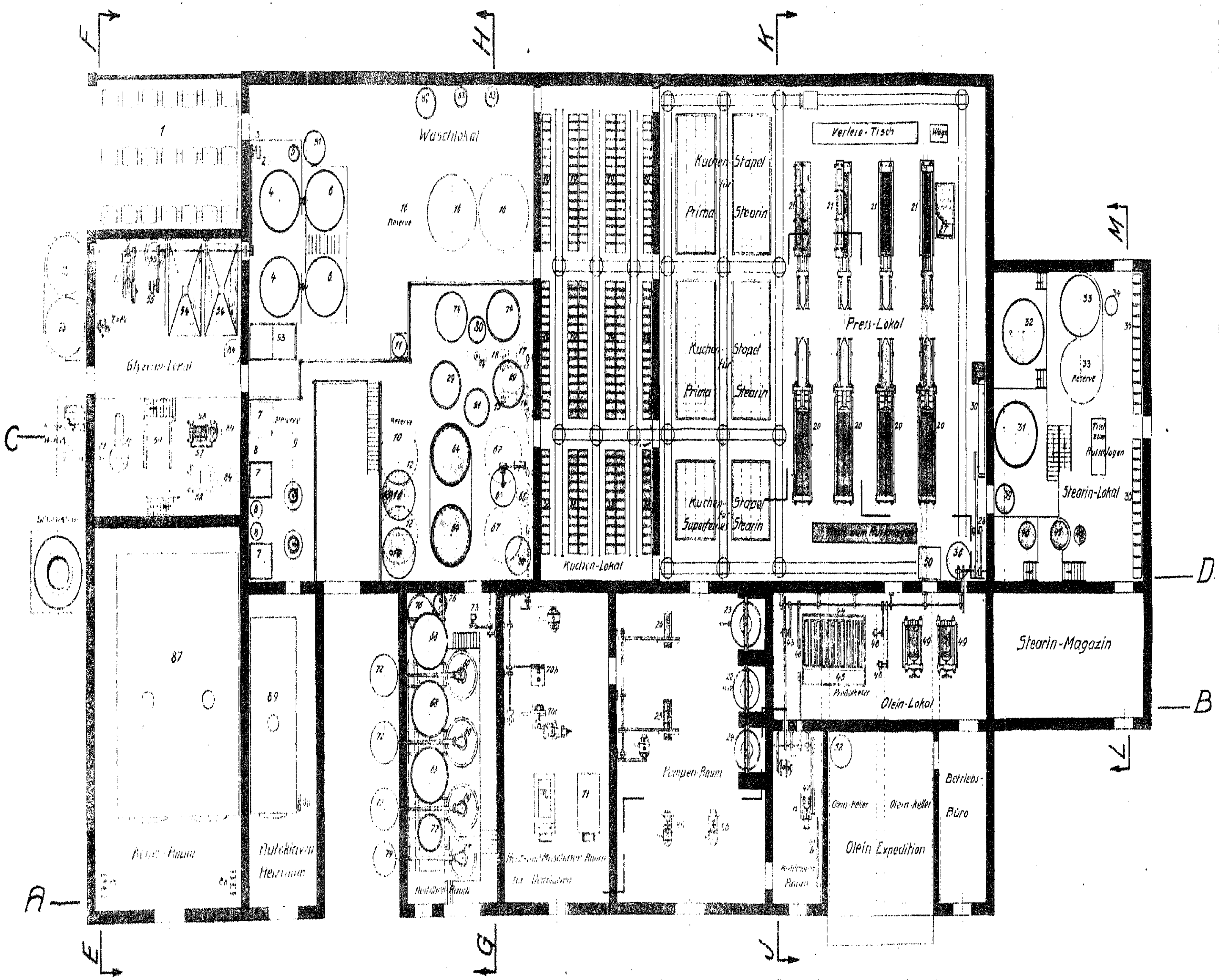


Fig. 96. Stearinfabrik. Projekt der Bamag-Meguin A.-G.

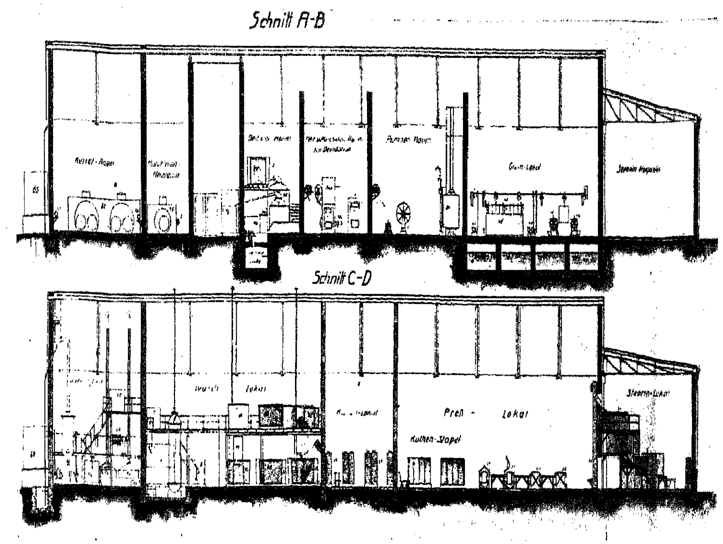


Fig. 97 a. b. Längsschnitte zu dem Grundriß Fig. 96. (Verkleinerter Maßstab.)

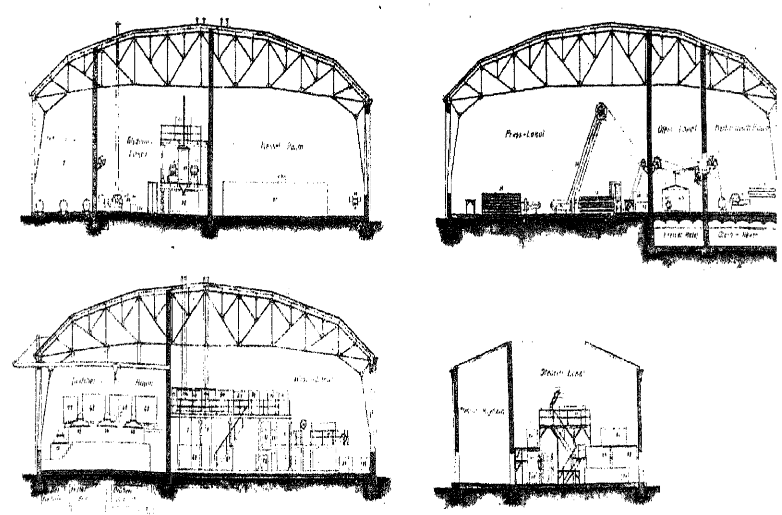


Fig. 98 a—d. Querschnitte zu dem Grundriß Fig. 96. (Verkleinerter Maßstab.)